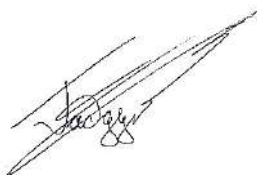


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Габдулхаков Ренат Раилевич



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ
ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРНОЙ
МОДИФИКАЦИИ СЫРЬЯ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Поваров В.Г.

Санкт-Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ	11
1.1 Конструктивные особенности и этапы работы дуговых сталеплавильных печей	11
1.2 Графитированные электроды дуговых сталеплавильных печей.....	14
1.2.1 Влияние качества электрода на работу дуговой сталеплавильной печи	14
1.2.2 Производство графитированных электродов марок ЭГПК и ЭГПС	16
1.2.3 Факторы, определяющие основные эксплуатационные характеристики графитированных электродов ДСП.....	18
1.3 Анализ рынка игольчатого кокса и графитированных электродов	20
1.4 Предъявляемые требования к сырью игольчатого кокса.....	23
1.4.1 Стадии формирования игольчатого кокса в процессе коксования.....	23
1.4.2 Требования к составу и качеству сырья игольчатого кокса.....	26
1.5 Существующие способы модификации сырья игольчатого кокса	32
1.5.1 Модификации сырья коксования органическими добавками.....	33
1.5.2 Сокарбонизация как способ модификации сырья коксования	39
1.5.3 Модификация сырья коксования неорганическими добавками	43
1.5.4 Применение модификаторов при прокалке игольчатого кокса.....	45
1.5.5 Классификация модифицирующих добавок по механизму действия	46
1.6 Выводы по главе 1	48
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ СЫРЬЯ КОКСОВАНИЯ, ПРОКАЛЕННОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И УГЛЕГРАФИТОВЫХ ОБОЖЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДСП	50
2.1 Материалы исследования	50
2.1.1 Базовое сырье для получения игольчатого кокса.....	50
2.1.2 Мезогенный полимерный модификатор для получения игольчатого кокса	50
2.1.3 Прокаленный игольчатый кокс	51
2.1.4 Углеграфитовые обожжённые электроды.....	52
2.2 Методы получения игольчатого кокса и углеграфитовых электродов	52

2.2.1	Метод замедленного коксования базового и полимер-модифицированного сырья	52
2.2.2	Метод прокалики сырого игольчатого кокса.....	54
2.2.3	Метод получения углеродистого электрода	55
2.3	Спектральные методы исследования состава и структуры игольчатого кокса	57
2.3.1	Оценка морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии	57
2.3.2	Оценка микроструктуры методом оптической микроскопии в отраженном плоскополяризованном свете	61
2.3.3	Определение параметров кристаллической решетки методом порошковой рентгеновской дифрактографии	61
2.3.4	Определение элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	62
2.3.5	Определение степени графитированности методом спектроскопии комбинированного рассеяния	63
2.4	Дилатометрический и термический анализ прокаленных игольчатых коксов и обожжённых электродов.....	65
2.4.1	Дилатометрический анализ прокаленных игольчатых коксов	65
2.4.2	Дилатометрический анализ обожжённых электродов.....	65
2.4.3	Определение механической прочности электродов.....	66
2.5	Методы исследования свойств углеводородного сырья	67
2.5.1	Исследование углеводородного состава сырья комбинированием методов газовой хромато-масс-спектрометрии и SARA-анализа	67
2.5.2	Исследование физико-химических свойств углеводородного сырья	69
2.6	Физико-химические методы исследования свойств прокаленного игольчатого кокса.....	70
2.7	Выводы по главе 2	74
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО НАПРАВЛЕННОМУ ФОРМИРОВАНИЮ АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ПРИ МОДИФИКАЦИИ БАЗОВОГО СЫРЬЯ ПОЛИМЕРНОЙ МЕЗОГЕННОЙ ДОБАВКОЙ		75
3.1	Установление состава и показателей качества исследуемого базового сырья.....	75

3.2 Влияние базового полимер-модифицированного сырья на материальный баланс процесса замедленного коксования	76
3.3 Влияние базового полимер-модифицированного сырья на физико-химические характеристики и морфологию полученного игольчатого кокса	80
3.4 Выводы по главе 3	95
ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ.....	97
4.1 Сравнительный анализ полученного игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья с промышленно применяемыми аналогами	97
4.2 Изготовление углеграфитового обожженного электрода	106
4.3 Прогнозирование поведения полученных электродов в условиях ДСП.....	112
4.4 Выводы по главе 4	117
ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛНОГО ЦИКЛА ПРОИЗВОДСТВА ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДСП НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ.....	119
5.1 Принципиальная технологическая схема получения модифицированного игольчатого кокса и графитированных электродов на его основе	119
5.2 Обоснование целесообразности организации полного цикла производства графитированных электродов ДСП на металлургическом комбинате	122
5.3 Экономический анализ целесообразности применения полимерной модификации сырья игольчатого кокса полистиролом для электродов ДСП	131
5.3 Выводы к главе 5.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	138
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На основе данных «Worldsteel association» с 2010 по 2020 года наблюдается рост мирового производства стали с 1 435 до более чем 1 578 млн. тонн в год, при этом более 26 % стали плавится в электродуговых печах высокой мощности (ДСП). Основной и наиболее ответственной стадией работы ДСП является этап плавки шихтового материала, поскольку плавление протекает при максимальной мощности трансформатора и напряжении на дуге. Интенсификация данного этапа посредством снижения времени плавки позволяет существенно увеличить производительность печи по выпуску стали. Опыт реконструкции и повышения мощности дуговых сталеплавильных печей на металлургических предприятиях показал, что повысить эффективность работы ДСП возможно только при одновременном повышении качества применяемых графитированных электродов. Графитированные электроды и ниппели являются основным расходным элементом ДСП, которые на 85 % состоят из игольчатого кокса. На сегодняшний день в мировой практике не существует альтернативного промышленно применяемого материала, способного заменить игольчатый кокс в производстве графитированных электродов. Непрерывный рост производства электростали создает потребность и в увеличении производственных мощностей электродов.

С 2017 года в России начался активный рост объема производимой графитированной продукции, вызванный преимущественно остановкой около 30 % производственных мощностей в Китае (по экологическим причинам) и глобальным ростом производства стали, составившим за последние 10 лет 31 %.

Основным препятствием для развития рынка графитированных электродов в России является отсутствие отечественного производства игольчатого кокса – основного компонента электродов больших сечений (UHP – Ultra High Power или ЭГСП – электрод графитированный специальный пропитанный, SHP – Super High Power или ЭПК – электрод графитированный пропитанный композитный).

Мировыми странами-лицензиарами технологий получения игольчатого кокса на установках замедленного коксования являются США, Япония и Китай, а весь потребляемый в России игольчатый кокс (около 40 тыс. тонн в год), импортируется из этих и ряда других стран.

Наличие сырьевой базы в Российской Федерации позволяет наладить отечественное производство игольчатого кокса не только для внутреннего потребления, но и для отправки на экспорт. Однако, для получения углеродного материала с развитой степенью анизотропии, отвечающего требованиям к сырью графитированных электродов высокой мощности ДСП, необходима предварительная подготовка базового сырья. Вовлечение в процесс производства игольчатого кокса модифицирующих добавок различного механизма действия может являться

одним из рациональных способов решения данной проблемы. Применение полимеров, обладающих свойствами доноров мезогенных компонентов в качестве добавок, позволит не только улучшить качество игольчатого кокса, но и обеспечить утилизацию полимерных отходов, что в конечном итоге позволит повысить эффективность работы дуговой сталеплавильной печи.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в развитие электродной промышленности внесли исследователи ВАМИ: Янко Э.А. и Колодин Э.А., занимающиеся технологией производства алюминия, анодных масс и обожженных анодов для алюминиевых электролизеров. Ученые кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» занимаются решением прикладных задач в области управления процессами получения стали и совершенствования конструкций металлургических агрегатов. ООО «Эл б», включающая Новосибирский, Новочеркасский и Челябинский заводы, обеспечили активное развитие электродной промышленности в России. Исследованиями процесса получения игольчатого кокса занимаются отечественные ученые с 1980-х годов из ведущих организаций России: Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа), Института нефтехимпереработки (г. Уфа), Сибирского федерального университета Института нефти и газа (г. Красноярск), РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва), Томского государственного университета (г. Томск), Российского технологического университета (г. Москва). В Санкт-Петербургском горном университете значительный вклад в развитие технологии получения углеграфитовых изделий внес Рапопорт М.Б. Работы по модификации углеродных материалов проводятся под руководством Бажина В.Ю. К международным исследованиям по изучению закономерности влияния состава сырья на формирование структуры и физико-химических свойств игольчатых коксов и изготавливаемых из них графитированных электродов, можно отнести труды ученых: Mochida I. с сотр., Halim H.P. с сотр., Ibrahim H.A.H. с сотр., Heintz E.A. с сотр., Pysz R.W. с сотр., Legin-Kolar M., Hubert Jäger и Wilhelm Frohs других исследователей.

До настоящего времени не было установлено единых критериев, по которым можно было бы оценить качество сырья игольчатого кокса, а также отсутствовала какая-либо классификация добавок, модифицирующих сырье коксования по механизму действия. Исследования по модификации наиболее перспективных отечественных видов сырья игольчатого кокса полимерными добавками не проводились. Соответственно, не было установлено влияние качества игольчатого кокса из модифицированного сырья на качество получаемых электродов ДСП и эффективность их работы.

Цель работы – повышение эффективности работы дуговых сталеплавильных печей с применением графитированных электродов премиальных марок из игольчатого кокса повышенной степени структурированности.

Идея работы заключается в модификации сырья игольчатого кокса полимерной мезогенной добавкой, для формирования эксплуатационных свойств графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей.

Задачи исследования.

1. Теоретические исследования. Анализ патентной и научно-технической литературы по установлению влияния качества графитированных электродов на эффективность работы дуговых сталеплавильных печей; способам повышения степени структурированности игольчатого кокса для графитированных электродов ДСП; по механизму действия добавок различной природы при их сокарбонизации с сырьем дифференцированного группового химического состава; по установлению влияния свойств игольчатого кокса на формирование характеристик графитированных электродов ДСП.

2. Экспериментальные исследования по замедленному коксованию высокоароматизированного базового и полимер-модифицированного сырья различных видов на лабораторной установке с установлением оптимального количества полимерной добавки. Прокалка полученных образцов.

3. Разработка методологии исследования состава, структуры и морфологии синтезированных лабораторных прокаленных образцов игольчатого кокса спектральными и физико-химическими методами анализа. Сравнение их качества с промышленными импортными образцами игольчатых коксов для графитированных электродов ДСП.

4. Экспериментальные исследования по установлению оптимального состава шихты для получения графитированных электродов ДСП на основе синтезированных образцов игольчатого кокса. Обжиг полученных углекоксовых композитов и оценка их характеристик, влияющих на повышение эффективности работы ДСП.

5. Анализ полученных результатов и разработка принципиальной технологической схемы процесса получения игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья и графитированных электродов в рамках металлургического комбината.

Объект исследования – термический процесс получения высокоструктурированного игольчатого кокса для графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей.

Предмет исследования – синтезированные структурированные углеродные материалы из полимер-модифицированного сырья для графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей.

Научная новизна.

1. Установлены требования к качеству и составу сырья, обеспечивающие формирование структурированного игольчатого кокса для графитированных электродов, повышающих эффективность работы ДСП; все применяемые модифицирующие добавки к сырью игольчатого кокса классифицированы на 4 группы по механизму действия: доноры мезогенных компонентов, доноры активных ионов, катализаторы поликонденсации, межслойные соединения.

2. Установлено модифицирующее влияние полистирола в качестве полимерной мезогенной добавки к высокоароматизированному сырью при формировании анизотропной структуры нефтяного игольчатого кокса и показателей качества углекоксового электрода на его основе для графитированных электродов ДСП. Обнаружен экстремальный характер зависимости показателей качества игольчатого кокса от содержания полистирола в базовом сырье коксования, обоснованный изменением вязкостных характеристик системы.

Теоретическая значимость работы. Рекомендации по выбору технологических параметров, вида сырья, типа и количества добавок для получения игольчатого кокса премиальных марок, и его использованию в производстве графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей. Разработана классификация модифицирующих добавок к сырью игольчатого кокса по механизму действия. Установлено влияние полистирола в базовом сырье коксования на изменение физико-химических свойств игольчатого кокса и углекоксовых электродов.

Практическая значимость работы. Разработаны требования к качеству и составу сырья, обеспечивающие формирование структурированного игольчатого кокса, и технология получения игольчатого кокса повышенной степени структурированности для графитированных электродов премиальных марок, позволяющих повысить эффективность работы дуговых сталеплавильных печей (заявка на патент № 20221269327/04, приложение А). Разработана комплексная методология исследования состава, структуры и морфологии игольчатого кокса для графитированных электродов ДСП спектральными и физико-химическими методами анализа. Получен акт о внедрении результатов диссертационного исследования от 24.11.2022 ООО «ЭКСПЕРТАЛ» г. Санкт-Петербург (Приложение Б).

Методология и методы исследований. Для реализации поставленной цели и решения задач проводились исследования по коксованию базового и полимер-модифицированного сырья, прокалке сырого игольчатого кокса и установлению физико-химических свойств прокаленных игольчатых коксов на базе научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» и центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Используются следующие методы исследования прокаленных коксов:

сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, порошковая рентгеновская дифрактография, дилатометрия, оценка удельного электрического сопротивления, а также стандартизированные методы исследования оценки качества углеродных материалов. Для исследования свойств базового сырья были использованы стандартизированные методы исследования, исследовательские методики, а также методика SARA - анализа и газовой хромато-масс-спектрометрии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Установленные требования к составу и физико-химическим свойствам сырья игольчатого кокса, варьируемые добавками с различным механизмом действия, обеспечивают формирование развитой анизотропной структуры игольчатого кокса - основного сырья графитированных электродов ДСП.

2. Организация полного цикла производства графитированных электродов на металлургическом предприятии с применением полистирола в качестве модификатора сырья игольчатого кокса в количестве до 10 % масс. обеспечивает утилизацию хвостов представленных производств и формирование игольчатого кокса с улучшенными структурными и физико-химическими свойствами для производства высокоомощных электродов, повышающих эффективность работы дуговых сталеплавильных печей.

Степень достоверности результатов исследования работы основывается на применении стандартизированных методов определения показателей качества. Используемые для проведения диссертационных исследований аналитические приборы поверены с применением ГСО. Сходимость результатов анализов по исследовательским методикам испытаний оценивалась при двухкратной повторяемости экспериментов.

Апробация результатов проведена на научно-практических мероприятиях с докладами:

1. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (апрель 2020 года, г. Санкт-Петербург).

2. XVI International Forum Contest of Students and Young Researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» – (июнь 2020 года, г. Санкт-Петербург)

3. XI научная конференция «Традиции и Инновации», посвященная 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), которая входит в комплекс мероприятий XV Юбилейного Всероссийского Фестиваля науки (декабрь 2020 года, г. Санкт-Петербург).

4. Конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (март 2021 года, г. Санкт-Петербург).

5. XIV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники — 2021» (май 2021 года, г. Уфа).

Личный вклад автора состоит в научном обзоре и анализе научно-технической и патентной литературы по теме исследования, включающие установление требований предъявляемых к сырью процесса получения игольчатого кокса, а также разработке классификации по механизму действия добавок применяемых для модификации сырья игольчатого кокса; в определении физико-химических свойств базового сырья коксования с оценкой возможности получения из него игольчатого кокса, а также подборе вида и концентрации модифицирующей добавки для базового сырья; в проведении опытных испытаний с оценкой материальных балансов по получению и прокалке игольчатого кокса из базового и полимер-модифицированного сырья при определенных технологических режимах и разных концентрациях добавки; постановке и адаптации методики исследования игольчатого кокса для экспертизы и сравнительной оценки качества углеродных материалов, включающая оценку по двум группам методов: спектральный анализ (сканирующая электронная (съемка и расшифровка) и оптическая микроскопии (съемка и расшифровка), порошковая рентгеновская дифрактография (интерпретация данных), Рамановская спектроскопия (интерпретация данных)) и анализ физико-химических свойств прокаленных коксов (КТЛР, действительная плотность, содержание серы, зольность, влажность, удельное электросопротивление); проведении исследований по получению электродов из игольчатого кокса на базе полимер-модифицированного сырья, включающих дозировку шихты электрода, проведение формовки электрода и высокотемпературный обжиг, дальнейшее исследование свойств полученных углекоковых обожженных электродов; в оформлении принципиальной технологической схемы процесса и экономической оценке предлагаемой технологии получения игольчатого кокса на базе полимер-модифицированного сырья.

Публикации. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 5 печатных работах (№№ 8, 16, 75, 76, 77 списка литературы), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Подана 1 заявка на патент на изобретение, с получением положительного решения о выдаче патента.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Содержит 154 страницы машинописного текста, 54 рисунка, 43 таблицы и список литературы из 181 наименования.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Поварову Владимиру Глебовичу, к.т.н. Рудко Вячеславу Алексеевичу и коллективу Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов за внимание.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

1.1 Конструктивные особенности и этапы работы дуговых сталеплавильных печей

В мире сталь является одним из наиболее используемых продуктов, после угля, нефти, цемента и древесины. (Можно указать цену за период) Ни один другой материал не обладает таким же уникальным сочетанием прочности, формуемости и универсальности, вследствие этого данный материал нашел широкое применение в строительстве, производстве механизированного оборудования, автомобилестроении и других отраслях (рисунок 1.1 а) [39].

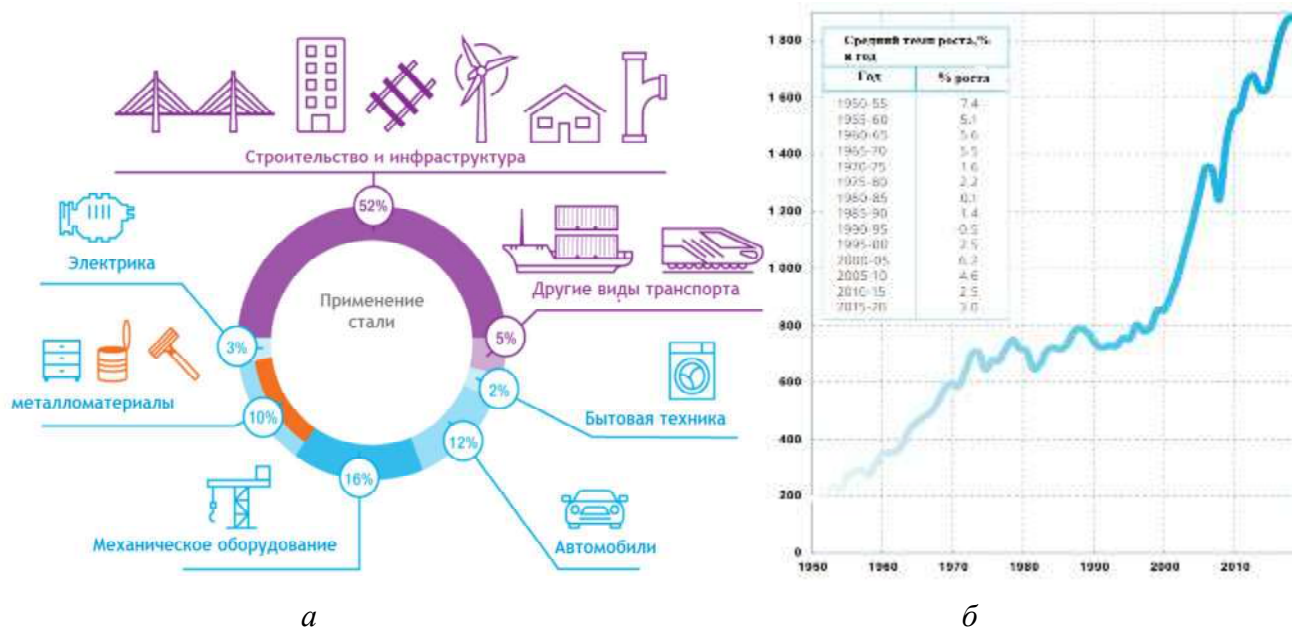


Рисунок 1.1. – Мировое применение стали (а) и темпы ее мирового производства (б)

На основе анализа «Worldsteel association» с 2010 года наблюдается рост мирового производства электростали с 1500 млн. тонн до более чем 1850 млн. тонн в год (рисунок 1.1 б) при этом, более 26 % стали производится в дуговых сталеплавильных печах (ДСП) [119].

ДСП относится к металлургическим печам прямого действия. На сегодняшний день существует два основных типа дуговых печей используемых в электрометаллургии: дуговые печи косвенного действия и дуговые печи прямого действия [1, 15]. Общность принципа работы данных печей заключается в использовании теплового эффекта дуги для плавления металла [20].

В зоне действия дуг, при использовании печи прямого действия, происходит интенсивное испарение металла, и поэтому они не получили широкого применения для плавления металлов, характеризующихся низкой температурой испарения. Однако для плавки стали дуговые печи переменного тока прямого действия используются активно. Схема типовой ДСП с особенностями ее конструкции представлена на рисунке 1.2 [29].

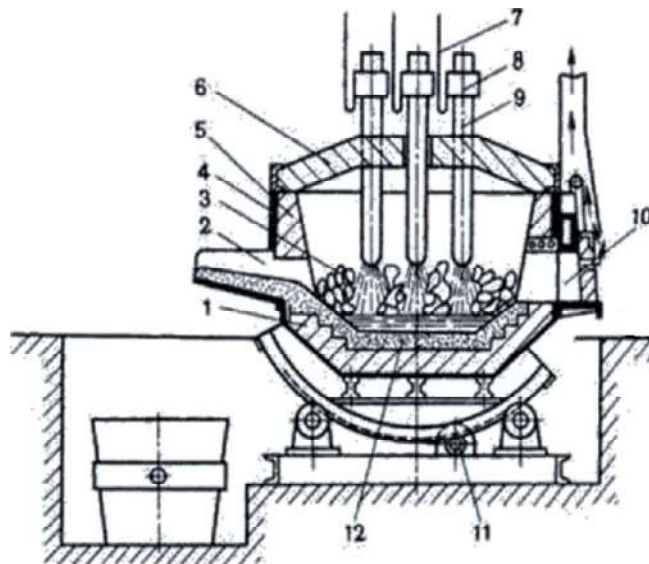


Рисунок 1.2 – Схема дуговой сталеплавильной печи: 1 – кирпичная футеровка; 2 – желоб для выпуска стали; 3 – шихта; 4 – стальной кожух; 5 – кожух; 6 – съемный свод печи; 7 – токоподвод; 8 – электрододержатель; 9 – графитированный электрод; 10 – рабочее окно; 11 – привод для наклона печи в сторону желоба выпуска стали; 12 – дно плавильной печи [29]

Цикл работы дуговой сталеплавильной печи (можно временные промежутки от производительности) складывается из нескольких основных этапов, к которым относят: заправку печи; загрузку шихты; период плавления; окислительный период, восстановительный период [1, 15].

Заправка ДСП представляет собой подготовительный этап, при котором происходит удаление остатков металла и шлака, осмотр печи и ремонт огнеупорной футеровки. После очистки подины от шлаков и металла на поврежденные участки подины наносится магнезитовый порошок. При значительных повреждениях порошок смешивается со смолой или пеком. Заправке также подвергаются откосы, торцевые части подины, которые прилегают к головкам печи. Поскольку заправку печи осуществляют на «горячую» данный этап необходимо проводить быстро (10-15 минут) для снижения окислительного воздействия на подину [1, 26].

После заправки ДСП в нее загружают шихту, современные печи загружаются сверху при помощи загрузочной бады [138]. Период загрузки составляет 5-10 минут, вне зависимости от объема печи, это позволяет сохранить больше тепла и снизить время плавки металла. Сперва загружают небольшое количество легковесного мелкого лома, стружку для предотвращения повреждения подины, после чего в центральную часть насыпают крупную шихту в смеси со средней так, чтобы в печи крупные куски оказались непосредственно под электродами. По периферии распределяют куски средних размеров, последним загружают мелкий лом для быстрого погружения электродов в шихту на начальном этапе плавки. При этом, 15-20 % составляет мелкий лом, 40-45 % средний и 35-40 % крупные куски [15, 17].

Далее следует этап плавки (40-240 мин), включающий стадию начала плавки, проплавление колодцев, конец плавления (рисунок 1.3)

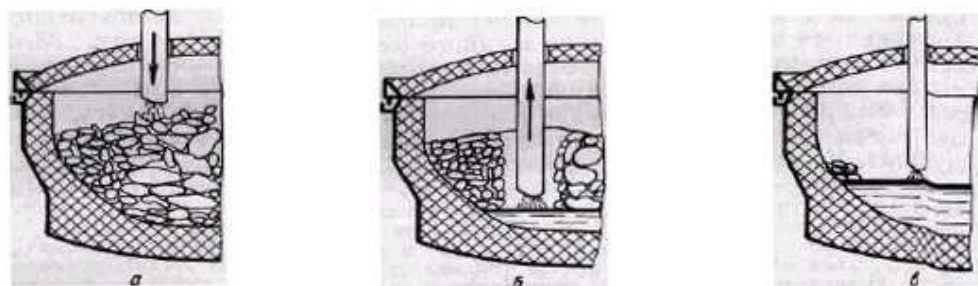


Рисунок 1.3 – Этапы плавки стали в дуговой сталеплавильной печи: а – начало плавки, б – проплавка колодцев, в – конец плавления

На ДСП высокой мощности, основным этапом является плавление шихты, которое осуществляется при температуре до 1800 °С. Для осуществления данного этапа необходимо применение высококачественных графитированных электродов, которые способны выдерживать высокие значения плотности тока и обеспечить стабильный период плавки [15, 17]. Плавление протекает при максимальной мощности трансформатора и напряжении на дуге, поскольку чем выше напряжение, тем ниже сила тока при той же мощности и тем и выше электрический КПД печи. Кроме того, чем выше напряжение, тем длиннее дуга и распространение ее излучения. При правильной укладке шихты возможно вести процесс плавки сразу при максимальной мощности.

Постепенно дуги в шихте прожигают колодцы на 30-40 % больше диаметра электродов, по мере этого электрод опускается в крайнее нижнее положение – до поверхности скопившегося на подине жидкого металла. При увеличении количества жидкого металла электроды поднимаются. Во время плавления происходит окисление составляющих шихты, формируется шлак, происходит частичное удаление в шлак фосфора и серы [6].

Окислительный период (40-70 мин) предназначен для снижения содержания фосфора, удаления растворенных газов, нагрева металла до температуры на 130 °С выше температуры ликвидуса, а также удаления серы. Окисление ведут в присутствии извести и железной руды и заканчивается данный период, когда содержание фосфора снижено до 0,01-0,015 %, а углерод окисляется до нижнего предела его содержания в выплавляемой марке стали [6].

После чего следует восстановительный период, для доведение химического состава стали до заданного; корректировка температуры; введение в металл нужных легирующих компонентов и последующий выпуск [15, 17]. На современных высокомоощных ДСП процесс ведут до окислительной стадии включительно, поскольку в следствие значительной мощности печи увеличивается доля угара шихты и введение многих легирующих элементов ограничено. При этом восстановительный период осуществляется в «ковш-печах» в которых также применяются высококачественные графитированные электроды [27].

1.2 Графитированные электроды дуговых сталеплавильных печей

1.2.1 Влияние качества электрода на работу дуговой сталеплавильной печи

Для удовлетворения постоянно растущей мировой потребности в электростали необходима реконструкция действующих или введение новых ДСП. Такие металлургические агрегаты должны быть оснащены увеличенным плавильным пространством печи и обладать более мощными трансформаторами, способными создавать нагрузку на электроды более 100 кА. Это позволит сократить время плавки и повысить ежегодный выпуск жидкой стали. На новых и реконструированных печных агрегатах плотность тока на электродах может достигать 35 А/см^2 , что приводит к разогреву плавильного пространства печи до температуры $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Необходимость длительное время выдерживать такие температурные и токовые нагрузки требует использования электродов, обладающих повышенными физико-механическими свойствами и стойкостью к окислению [13]. Среди существующих металлических и неметаллических электродов, которые потенциально могут быть использованы в ДСП для подвода электрического тока к шихте, преимущество исторически было отдано расходуемым графитированным электродам. Данные электроды обладают высокой электропроводностью, выдерживают высокие температуры, не загрязняют сталь при их расходовании [11].

Графитированные электроды являются основным расходным материалом и рабочим элементом дуговых сталеплавильных печей, как следствие непрерывный рост производства электростали создает потребность в производстве графитированных электродов [18].

Анализ эксплуатационных расходов современных электродуговых печей показывает, что $\sim 10\text{-}11\%$ себестоимости производства электростали составляет стоимость, собственно, самих графитированных электродов. Исходя из вышесказанного следует, что важными технико-экономическими показателями работы дуговой сталеплавильной печи являются [5]:

- качество графитированного электрода, влияющее на мощность, производительность печи и расход энергии;
- расход электродов (расход электродов за счет окисления и расход электродов в виде потерь за счет их механического разрушения), влияющий на себестоимость плавки стали.

Опыт реконструкции и повышения мощности дуговых сталеплавильных печей на ПАО «Челябинский металлургический комбинат» в 2004-2005 гг. показал, что повысить эффективность работы ДСП возможно только при одновременном повышении качества применяемых графитированных электродов. После реконструкции агрегатов, плотность тока на электродах увеличилась до 28 А/см^2 , и они перестали выдерживать эксплуатационные нагрузки, что потребовало от предприятия начать использовать новые высококачественные импортные графитированные электроды. Это событие дало новый импульс развития электродной

промышленности в России под управлением АО «Энергопром-Менеджмент» (ныне – ООО «Эл 6») [13].

Модернизация электросталеплавильного производства путем введения в цикл плавки «печь-ковш» агрегата, снижения такого показателя, как время плавки шихты с использованием сверхмощных трансформаторов, кардинальным образом изменила условия эксплуатации электродов и, соответственно, резко повысило требования к качеству применяемой электродной продукции [4].

Для работы графитированного электрода, при токовой нагрузке 60 кА и выше, его удельное электросопротивление должно быть 5,5 мкОм·м, при повышении силы тока до 70-80 кА удельное электросопротивление электрода должно быть снижено до 4,8-5,0 мкОм·м [12]. Современные же УНР (Ultra-high power) – печи работают при токовых нагрузках на электроды 100 кА, что требует дальнейшей модернизации графитированных электродов различными способами, одним из которых является повышение качества применяемого шихтового материала – игольчатого кокса.

Влияние качества эксплуатируемого электрода в дуговой сталеплавильной печи возможно отследить при переходе от угольного электрода к графитированному. Расход электрода при работе ДСП связан преимущественно с двумя факторами – расход от окисления при воздействии высоких температур и расход от его механического разрушения. Качественный переход от угольного электрода (использовался на ранних моделях ДСП) к графитированному электроду позволил существенно улучшить характеристики работы ДСП и снизить расход рабочего электрода в 2 раза, за счет повышения стабильности к окислению [7, 11]. На рисунке 1.4 представлена сравнение зависимостей скорости окисления угольного и графитированного электродов от температуры [11], а сравнительные характеристик угольных и графитированных электродов представлены в таблице 1.1.

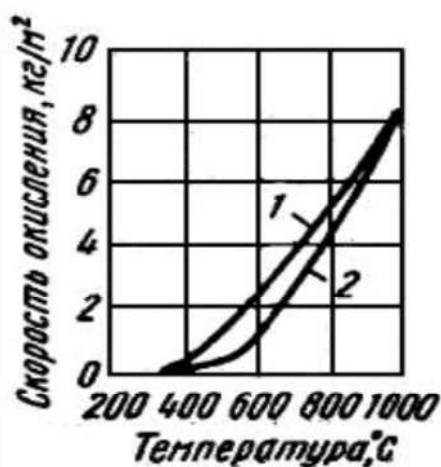


Рисунок 1.4 – Зависимость скорости окисления электрода от температуры: 1 – угольный электрод, 2 – графитированный электрод.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики угольных и графитированных электродов [11]

Показатель	Графитированный электрод	Угольный электрод
Плотность, г/см ³	2,2	1,9 — 2,0
Предел прочности на растяжение, Н/см ²	500 — 850	300 — 760
Предел прочности на сжатие, Н/см ²	2100 — 2800	1500 — 3000
Электрическое удельное сопротивление, 10 ⁻⁶ Ом·м	8 — 13	40 — 70
Средний расход на 1000 кВт·ч в ДСП, кг	7 — 10	16 — 20

Если переход с угольного электрода на графитированный обеспечил значительный прирост мощности печей и стабильность работы электрода, то на данном этапе исследования направлены на улучшение эксплуатационных характеристик графитированного электрода, путем модернизации технологии получения графитированных электродов, улучшения качества игольчатого кокса и применения специализированных пропиточных материалов[11].

Улучшение физико-механических свойств графитированного электрода также регулирование в его составе различных примесей позволяет предотвратить разрушение электрода в жестких условиях работы дуговой печи, путем регулирования КТЛР (коэффициента термического линейного расширения) и состава наполнителя – игольчатого кокса и как следствие самого графитированного электрода, тем самым снизить расходы на плавку стали, а также увеличить время годового межремонтного пробега дуговой сталеплавильной печи, за счет снижения доли аварийных ситуаций [4, 12].

1.2.2 Производство графитированных электродов марок ЭГПК и ЭГПС

Графитированные электроды представляют собой углеграфитовые композиты, применяемые в электрических системах. В своем не обожженном состоянии они представляют гранулированный углерод, связанный электродным пеком. В качестве гранулированного углерода для применения в различных металлургических процессах может выступать игольчатый кокс, изотропный кокс, либо регенерированная графитовая пыль. Однако, при производстве графитированных электродов для плавки стали в качестве гранулированного углерода возможно применение только игольчатого кокса, при этом сырые электроды должны быть обожжены при температуре 2800 К для увеличения степени графитизации. Электроды получаемые с применением других углеродных наполнителей могут применяться при производстве алюминия, где условия эксплуатации не такие жесткие [82].

При производстве графитированных электродов для процессов плавки стали в состав углеграфитового композита, как правило, входит 85 % игольчатого кокса и 15 % пекового связующего и пропиточного материала.

Графитированные электроды для плавки стали эксплуатируются при жестких условиях, при которых температура на конце электрода может достигать 3000 °С, исходя из этого его производство включает в себя использования высококачественного игольчатого кокса и ряд стадий, обеспечивающих необходимые эксплуатационные характеристики [151]:

1. Смешение измельченного прокаленного высококачественного игольчатого кокса со связующим пеком при температуре 150 °С до гомогенного состояния.

2. Экструзия полученной масса при давлении до 300 кгс/см² (29,5 МПа) при этом формируется электрод различного сечения.

3. Охлаждение электродов в спрессованном состоянии при помощи воды на специальных рольгангах и обжиг в секционных газовых печах непрерывного действия. В печах связующее коксуется, благодаря чему резко увеличивается механическая прочность электродов, их термическая стойкость и электропроводность. После первого этапа обжига полученные электроды пропитываются и повторно обжигаются. Обжиг осуществляется при 1200 °С в печи в специальной засыпке из мелкого кокса, которая создает восстановительную атмосферу и препятствует сгоранию или деформации электродов. Длительность обжига колеблется в зависимости от величины и плотности изделий от 320 до 400 ч.

4. Графитизация, которой электроды подвергаются после обжига. Графитированные электроды можно получить путем обжига заготовки в электрических печах сопротивления при 2500-3000 °С за 50-80 ч, при этом сами электроды и пересыпка — кокс фракции 10-30 мм являются здесь сопротивлением. Процесс графитизации, с учетом этапов загрузки материала, его графитизации, остывания и разгрузки печи, занимает 7-10 суток. Это позволяет повысить электропроводность, химическую стойкость, теплопроводность, а также уменьшить твердость электродов [89].

Графитирование электродов исторически проводят методами Ачесона и Кастнера [90]. В России наиболее распространен традиционный метод Ачесона, при котором нагрев графитируемых электродов и теплопередача происходит через слой коксовой пересыпки, находящейся в межэлектродном пространстве. За счет того, что электросопротивление пересыпки намного выше, чем у электродов, выделение тепла происходит в насыпном слое кокса, который греет электроды. В данном случае необходимо тратить дополнительную энергию и время для разогрева коксовой засыпки и в случае метода Ачесона графитизация протекает от 50 до 80 часов с перепадом температур в слое кокса и возникновением трещиноватости электродов, особенно при графитизации электродов больших сечений [84].

Суть метода Кастнера заключается в прямом нагревании заготовок электрическим током. Для этого предварительно отторцованные заготовки сжимаются в электродную «свечу» стык в стык и сквозь них пропускают электрический ток. Электроды нагреваются до 3000 °С за

счет джоулевого тепла. Поскольку в методе Кастнера нет балластной пересыпки, процесс проходит за время от 10 до 25 часов [140].

Обычно при графитировании в печах Кастнера удельный расход электроэнергии (УРЭ) составляет 3000-3500 кВт·ч/т, а при графитировании в печах Ачесона – 4500-5500 кВт·ч/т (до 6500 кВт·ч/т при графитировании особо качественных изделий) [103]. Изображение общего вида печей графитизации Ачесона и Кастнера приведено на рисунке 1.5.

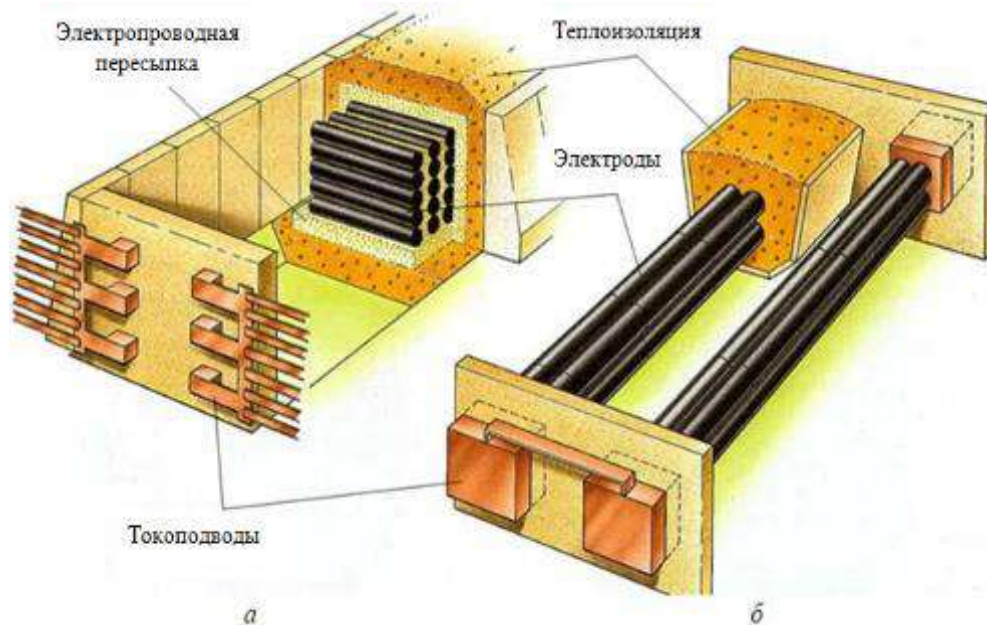


Рисунок 1.5 – Печи графитизации: а) Ачесона, б) Кастнера [14]

1.2.3 Факторы, определяющие основные эксплуатационные характеристики графитированных электродов ДСП

Значительные термические и механические нагрузки в дуговых печах определяют самые высокие требования к эксплуатационным свойствам графитированных электродов. Более того, последующая модифицирующая графитизация за счет высоких температур приводит к дополнительным более строгим требованиям к качеству данного углеграфитового композита.

Основными показателями качества графитированного электрода являются следующие:

- 1) Термическая стабильность (определяется такими показателями, как коэффициент термического линейного расширения, удельное электросопротивление (УЭС), теплопроводность) – регламентируются ГОСТ Р 57613-2017);
- 2) Прочностные характеристики, а именно: прочность на растягивание и раздавливание – также определяемыми нормами ГОСТ Р 57613-2017;
- 3) Устойчивость к окислению (определяется степенью графитизации и пропиточными составами электрода) [36, 70, 72].

Под термической стабильностью электрода подразумевается предел прочности материала при термических напряжениях — механических, возникающих в твердом теле

вследствие неравномерного распределения температуры отдельных его частей или ограничения возможности его теплового расширения в целом [37]. При высоких значениях КТЛР и УЭС электрода, в сформированной массе могут возникать напряжения, вызывающие растрескивание (рисунок 1.6) и риск разрушения электродной колонны в условиях термического удара. Данные показатели напрямую зависят от УЭС и КТЛР наполнителя электродной массы – игольчатого кокса [57, 94].

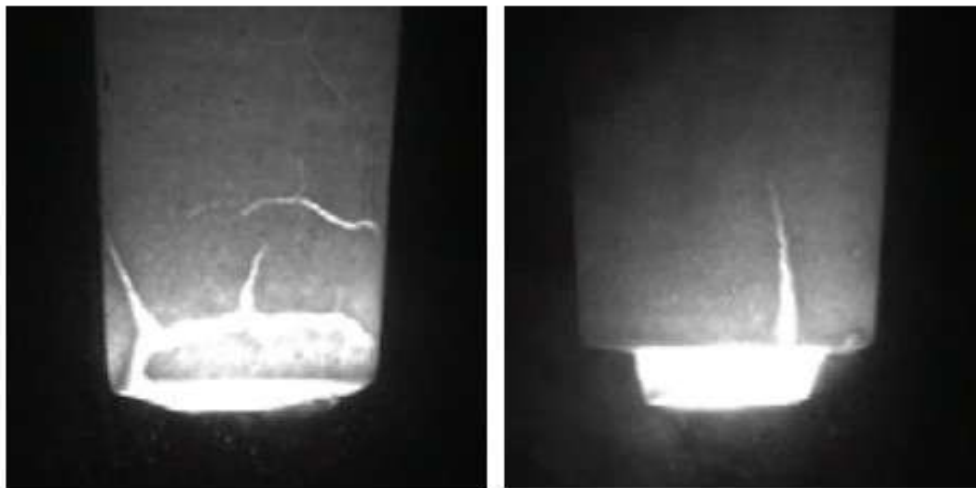


Рисунок 1.6 – Трещинообразование торцов электродов при высоких токовых нагрузках [37]

Для всех углеродных материалов характерно окисление кислородом воздуха в условиях воздействия высоких температур [133]. В ДСП по мере протекания процесса плавки стали осуществляется постепенное внедрение электродной свечи в зону дуги. При попадании электрода в зону высоких температур (800 °С) начинается его боковое окисление газами. Потери от бокового окисления достигают 40-60 % от общего расхода. Общий расход, наряду с боковым окислением, включает торцевой износ и поломки [10, 71].

Увеличение окислительной стабильности электродов возможно нанесением на боковую поверхность коррозионно- и эррозионностойкого покрытия для защиты от окисления, которые снижают расход графитированного электрода на 16-27 % в зависимости от его диаметра [7].

Также регулировать окислительную стабильность возможно путем улучшения качества наполнителя углеграфитового композита. Реакционная активность применяемого кокса зависит от ряда факторов, в том числе размера кристаллитов, количества дефектов кристаллической решетки, количества поверхностных дефектов (трещин и пор), а также их глубины, степенью графитизации и развитости поверхности, которые регулируются на стадии получения прокаленного игольчатого кокса [72].

Исходя из описанного выше, качество получаемых графитированных электродов определяется прежде всего качеством применяемого игольчатого кокса – основного компонента шихты (составляет около 85 % композита) графитированного электрода. В зависимости от

диаметра изготавливаемого электрода и типа ДСП (постоянного или переменного тока), в которой он будет применяться, производится несколько марок игольчатого кокса. Основные свойства трех используемых промышленно видов игольчатого кокса «ультра-премиум», «супер-премиум» и «промежуточный сорт» представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Показатели качества различных марок игольчатого кокса [153]

Показатель	Норма для марки		
	Ультра-премиум	Супер-премиум	Промежуточный сорт
Коэффициент термического линейного расширения графитированного электрода, $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20-80 $^{\circ}\text{C}$)	<0,25	<0,35	<0,6
Содержание серы, % масс.	< 0,2	< 0,2-0,4	0,4-0,6
Действительная плотность, г/см ³	2,14-2,15	2,13-2,15	2,13-2,14
Зольность, % масс.	< 0,1	0,2	0,2
Содержание V и (или) Ni, мг/кг	< 10	< 10	< 10

В мировой практике значения коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) определяются в заданном диапазоне измеряемых температур (например, 20-200 $^{\circ}\text{C}$ или 20-80 $^{\circ}\text{C}$) после подготовки и графитизации электрода, а при фактических температурах работы графитированного электрода в условиях ДСП КТЛР не определяется.

Успешные испытания по производству игольчатого кокса с КТЛР $0,25 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ привели к появлению на рынке игольчатого кокса марки «ультра-премиум», который позволяет производить электроды для высокомошных ДСП и как следствие вводить такие печи в эксплуатацию [153]. Дополнительным вызовом при использовании электродов в дуговой печи является проектирование и изготовление ниппелей (резьбовых соединений, соединяющих отдельные электроды между собой), качество которых определяется структурой игольчатого кокса. Пилотные испытания, пробные прогоны и гарантированное стабильное производство игольчатого кокса являются основой для формирования рынка графитированной продукции и осуществления выпуска электростали.

1.3 Анализ рынка игольчатого кокса и графитированных электродов

Мировое производства графитированных электродов, а также продукции на основе углеродных материалов в значительной степени определяется производством стали в электродуговых печах высокой мощности. Основными расходными материалами для ДСП

являются графитированные электроды и ниппели. При производстве стали электролитическим способом на одну тонну стали расходуется около 2,5 кг электрода.

С 2017 года в России начался активный рост объема производимой графитированной продукции (рисунок 1.7). Исходя из общей ситуации, возникшей на мировом рынке, по оценкам аналитиков, в 2028 г. объем рынка превысит показатели 2017 г. в 1,5 раза [30], что вызвано:

1. Ужесточением экологических требований для промышленных предприятий на территории Китая в 2018 году, приведшее к остановке 30 % мощностей выпускающих графитированную продукцию производств. Одновременно сократился импорт графитированных электродов из Китая в Россию, что позволило российским производителям занять освободившееся место и увеличить объемы выпуска.

2. Увеличением доли электросталеплавильной технологии в России с 26,9 до 32,1 % за 10 лет. Соответственно, увеличилась потребность в графитовых электродах, в том числе и российского производства.

3. Ростом глобального производства стали, который за последние 10 лет составил 31 %. Соответственно, потребность в графитовых электродах, возросла пропорционально.

4. Девальвацией рубля в 2014-2016 гг., которая положительно сказалась на привлекательности российской продукции на зарубежных рынках, поэтому объем экспорта графитированных электродов в этот период заметно вырос.

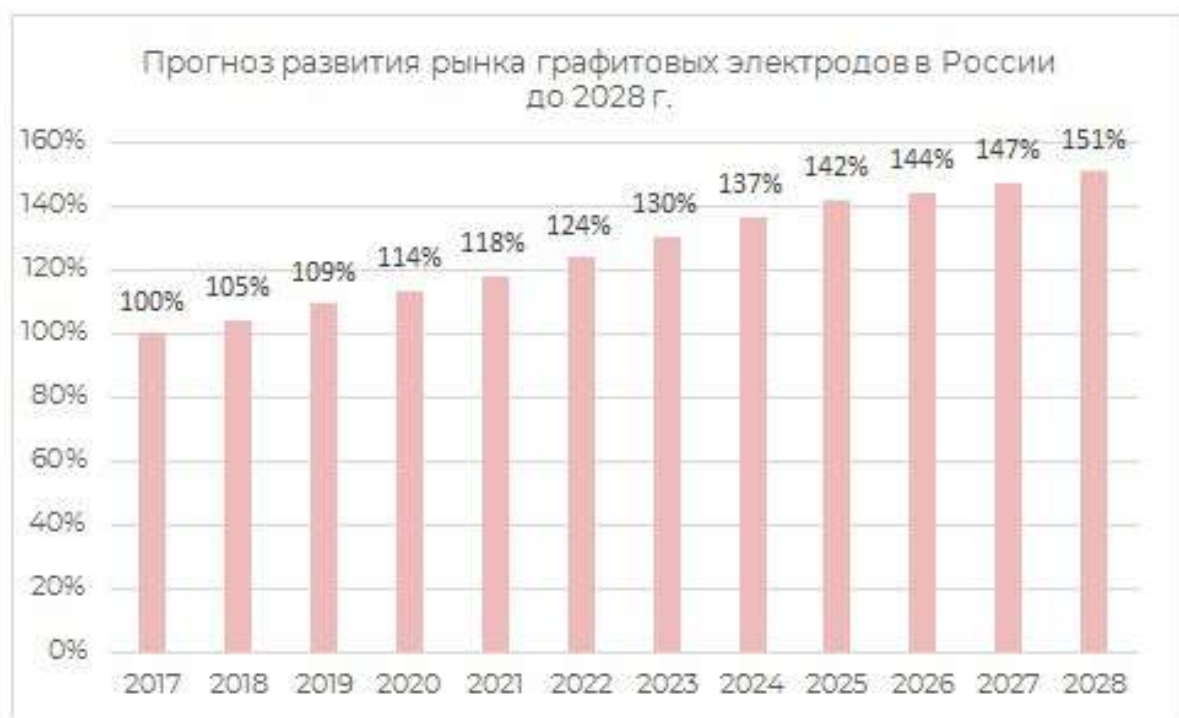


Рисунок 1.7 – Прогноз роста объема производства графитированных электродов в России [30]

Серьезным препятствием для развития рынка графитированных электродов в России является отсутствие отечественного производства игольчатого кокса – основного сырья электродов больших сечений (UHP – Ultra High Power или ЭГСП – электрод графитированный специальный пропитанный, SHP – Super High Power или ЭГПК – электрод графитированный пропитанный композитный), применяемых для получения стали в высокомоощных печах. Весь игольчатый кокс, применяемый в России, является импортным и закупается из Китая, Великобритании, США (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Статистическая оценка импорта игольчатого кокса [2]

Год	Импорт игольчатого кокса (ТНВЭД 2713120001, 2708200001)		
	Вес, тонн	Стоимость, \$	\$/т
2019	50 173,37	238 919 967,89	4 761,89
2020	18 825,56	54 807 879,03	2 911,35
2021	37 169,08	44 693 124,15	1 202,43
2022 (I кв.)	2 480,81	4 136 763,55	1 667,51

Целесообразность создания отечественного производства игольчатого кокса вызвана не только стратегическими целями, но и обусловлена экономически. Электроды марок ЭГПС и ЭГПК, изготавливаемые с использованием игольчатого кокса, широко применяются на отечественных металлургических комбинатах (ПАО «Северсталь», ПАО «НЛМК», ОАО «Уральская Сталь»). Условия прекращения импортных поставок игольчатого кокса и, как следствие, прекращения выпуска электродов на его основе может вызвать остановку работы металлургических производств, зависящих полностью или частично от расходных материалов, производимых либо полностью за границей, либо из заграничного сырья. По данным Федеральной таможенной службы [2] только в 2019 году Российская Федерация потратила около 240 млн. \$ на импорт игольчатого кокса (таблица 1.3).

Наличие сырьевых ресурсов нефтяного, газового и угольного происхождения, которыми обладает Российская Федерация, позволяет начать реализацию стратегически оправданной и экономически целесообразной задачи по организации отечественного производства игольчатого кокса. Несмотря на то, что об опытных пробегах по получению игольчатого кокса сообщали еще в 1980 году [74], первый шаг в данном направлении в 21 веке совершила компания АО «Газпромнефть-Омский НПЗ», планирующая наладить выпуск около 38,7 тыс. тонн игольчатого кокса в год, и которая с 2011 года ведет активную работу в данном направлении [3].

ООО «Эл 6» с 1950-х годов является крупнейшим отечественным производителем углеграфитовой продукции и на сегодняшний день единственным потребителем игольчатого кокса. При этом оценка качества используемого кокса является принципиальной перед его использованием, поскольку в зависимости от параметров процесса коксования [58, 153], вида используемого сырья [115, 130, 172] и режима прокалики «зеленого» кокса [155, 177], показатели качества итогового продукта (прокаленного игольчатого кокса) варьируются в достаточно широких пределах и оказывают определяющее влияние на качество получаемого графитированного электрода.

1.4 Предъявляемые требования к сырью игольчатого кокса

1.4.1 Стадии формирования игольчатого кокса в процессе коксования

Для формирования требуемых свойств графитированного электрода, способных повысить эффективность работы ДСП, у используемого в качестве наполнителя игольчатого кокса должны быть сформированы оптимальные химические свойства, состав (низкое содержание S, Ni, V, Na, Ca, Si) и физические характеристики [83]:

1. Высокая действительная плотность (более $2,13 \text{ г/см}^3$) и высокая вибрационная объемная плотность.
2. Высокая доля крупного зерна.
3. Низкий КТЛР и УЭС.

Кроме того, важна микрокристаллическая структура, поскольку от нее зависит формирование всех физических параметров продуктов, указанные выше. Необходимы высокий уровень анизотропии, регулярные микропоры между плоскостями решетки графита, большой размер кристаллитов, особенно после графитизации, и области кристаллов, которые, в отличие от графита, должны быть смещены друг относительно друга. Для получения такого качества игольчатого кокса необходимо оптимизировать три производственных участка [89].

1. Выбор сырья для замедленного коксования (остатки с низким содержанием серы и металлов с высоким содержанием 3-, 4- и 5-кольцевых ароматических соединений и низким содержанием асфальтенов).

2. Условия процесса получения игольчатого кокса – замедленного коксования (более длительный цикл, более высокое давление в камере, более высокий коэффициент рециркуляции);

3. Условия прокаливания кокса (скорость нагрева и конечная температура прокаливания).

Анализ качества игольчатого кокса является особенно трудоемким, поскольку определяются два параметра, которые могут быть проанализированы только после

графитизации: КТЛР и коэффициент вспучивания, то есть необратимое продольное расширение во время графитизации (требование – не более 2 %).

Изучение возможности формирования углеродного материала анизотропной структуры из тяжелых нефтяных остатков (ТНО), а также дистиллятных фракций термokatалитических процессов, берет свое начало с момента обнаружения Бруксом и Тейлором образования промежуточной жидкокристаллической фазы (мезофазы) при карбонизации определенного вида нефтяного сырья [46]. Данное открытие дало толчок в изучении образования кокса игольчатой структуры, который кроме широкого применения в металлургии [152], а именно в сталелитейной промышленности [71, 78, 79] при производстве электродов, активно используется в литий-ионных батареях [48], благодаря своим свойствам: высокой электропроводности и низкому КТЛР [123, 128]. Как было отмечено выше, премиальные марки данного углеродного материала используются для производства высококачественных ЭГСП/УНР и ЭПК/ШНР электродов [69] для печей сверхвысокой мощности, обеспечивая их низкий расход при эксплуатации.

Интересен тот факт, что игольчатый кокс может быть использован не только как электропроводный материал, но и после предварительной подготовки как емкостной материал с развитой пористой поверхностью для хранения энергии [52, 87, 176].

На данный момент, известно, что формирование игольчатого кокса возможно благодаря двум основным стадиям [83]:

1) Стадия развития объемной мезофазы (рисунок 1.8) при температуре от 350 °С [85], в результате образования мезофазных сфер – жидких кристаллических структур, включающих конденсированные агрегаты, их дальнейшего роста за счет коалесценции в изотропной среде, в которой они формируются [38, 86].

2) Стадия эволюции газов, в результате которой происходит перегруппировка объемной мезофазы (рисунок 1.9) и дальнейшее ее затвердевание, после которого структура перестает претерпевать изменения [129].

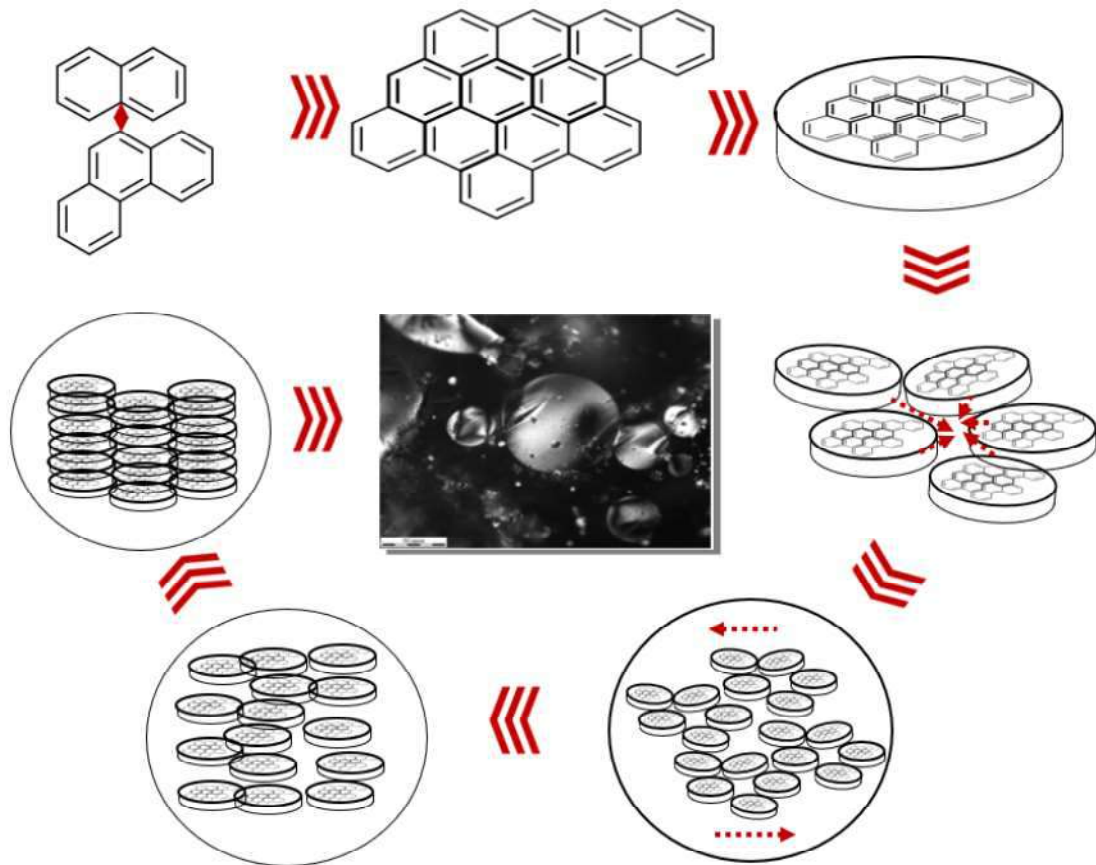


Рисунок 1.8 – Схема формирования мезофазы [77]

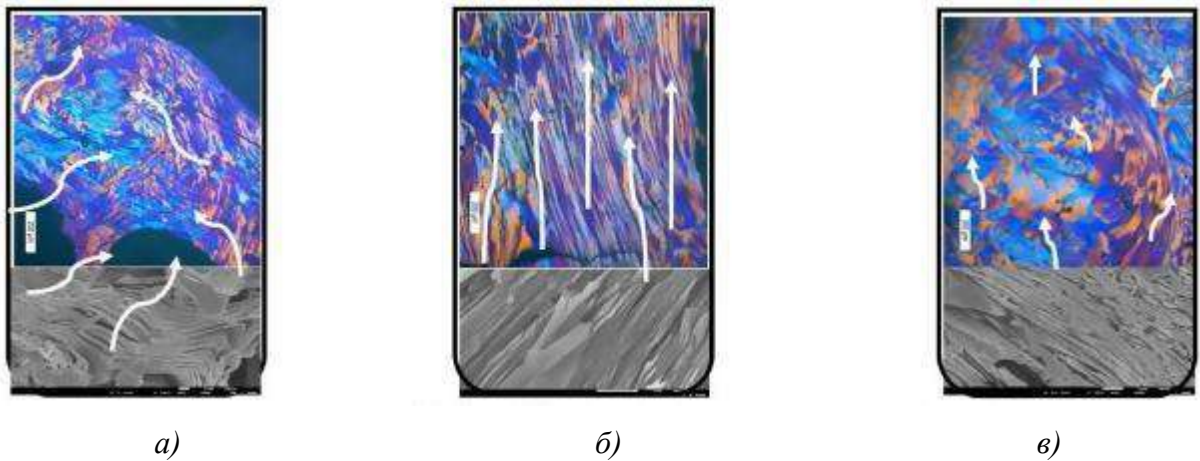


Рисунок 1.9 – Схематичное изображение эволюции газов: *а)* формирование объемной мезофазы; *б)* рост мезофазы, увеличение вязкости, активное выделение газа по оси реактора; *в)* затвердевание мезофазы с продолжением эволюции газов [129]

В свою очередь, обе представленные стадии напрямую зависят от состава и качества используемого нефтяного или угольного сырья и термобарических условий ведения режима коксования. Вследствие этого перед исследователями стоит задача оптимизации данных параметров, для получения игольчатого кокса наилучшего качества.

1.4.2 Требования к составу и качеству сырья игольчатого кокса

Анализ результатов, приведенных в работах [73, 112, 113, 149] дает понимание, что замена большинства углеводородных ресурсов альтернативными невозможна в настоящее время и на долгосрочную перспективу, потому нефтяные источники сырья будут актуальны для их использования в переработке, в том числе и при производстве нефтяных игольчатых коксов.

Обращаясь к качеству сырья [98], в первую очередь необходимо заострить внимание на содержание в нем ароматических и нафтеновых углеводородов. Высокое содержание ароматики способствует образованию мезофазы низкой вязкости [144], что благоприятно при создании диффузионных условий для коалиценции и роста мезофазных сфер. Согласно работе [95], хотя ароматические молекулы и являются желательными, однако не все виды ароматических соединений благоприятны для образования игольчатого кокса. Наиболее благоприятно на формирование анизотропной структуры и графитизацию влияет тетра- и трициклическая [130] ароматика, содержащаяся в сырье в количестве 12,3-17,4 % масс. [115, 174].

Наличие нафтеновых колец является важным параметром в управлении процессом карбонизации с точки зрения развития мезофазы [66, 83]. Их способность переноса водорода к молекулярным составляющим благоприятна для стабилизации текстуры кокса. Процесс карбонизации протекает по радикально-цепному механизму, при этом склонность нафтенов к переносу водорода препятствует протекаю радикальных реакций с уменьшением молекулярного размера и замедляет процесс карбонизации, способствует более «мягкой» карбонизации с образованием развитой мезофазы [114].

К нежелательным компонентам при образовании игольчатого кокса относят асфальтены [43]. В работе [101] изучается влияние присутствующих в исходном сырье и добавленных извне асфальтенов на формирование мезофазы. В качестве сырья использовались вакуумные остатки и деасфальтизированные масла. При увеличении доли асфальтенов в сырье от 0 до 3 % масс. объемная доля мезофазы в получаемых пеках снижалась и увеличивалась доля мозаичной структуры. При исследовании образцов с долей асфальтенов 10,44 и 24,57 % масс. после деасфальтизации, доля объемной мезофазы увеличивалась на 19 и 9 % об., соответственно. Таким образом, асфальтены оказывают неблагоприятное воздействие на рост и развитие мезофазы и дальнейшую текстуру образующего кокса. На рисунке 1.10 слева представлена текстура мезофазы до добавления асфальтенов, справа - после добавления 3 % масс. асфальтенов.

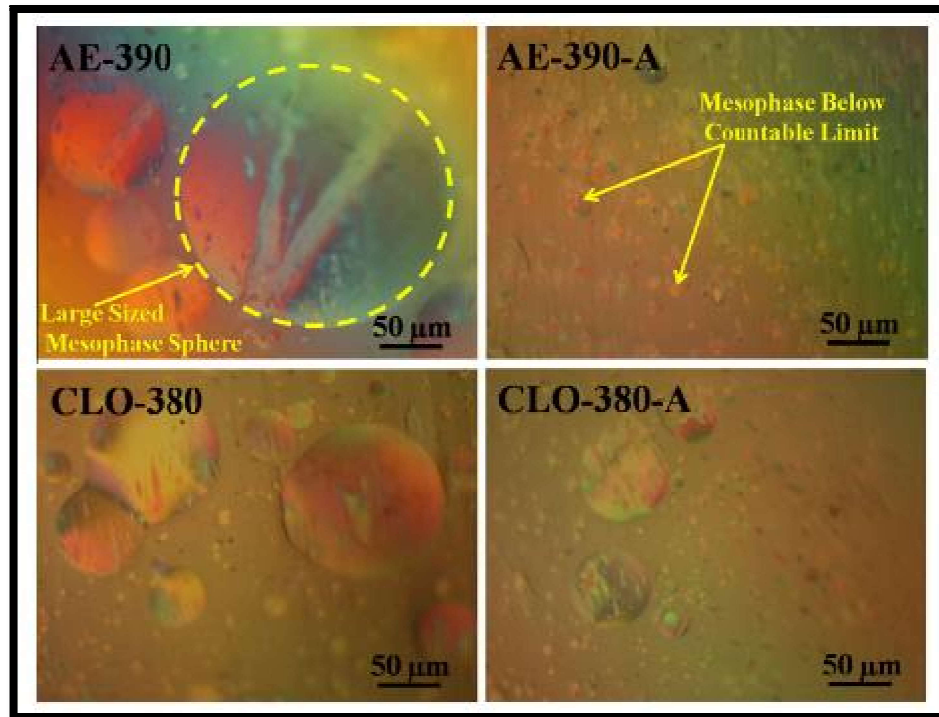


Рисунок 1.10 – Оптическая микроскопия АЕ и СЛО до (слева) и после (справа) добавления 3 % масс. асфальтенов [101]

Справа на рисунке 1.10 (после добавления асфальтенов) можно видеть явное диспергирование мезофазных сфер, и отсутствие их развития. В дальнейшем при затвердевании это приводит к образованию дробового кокса, структура которого представлена на рисунке 1.11. Типичная характеристика сырья, приводящая к образованию дробового кокса, представлена в таблице 1.4.

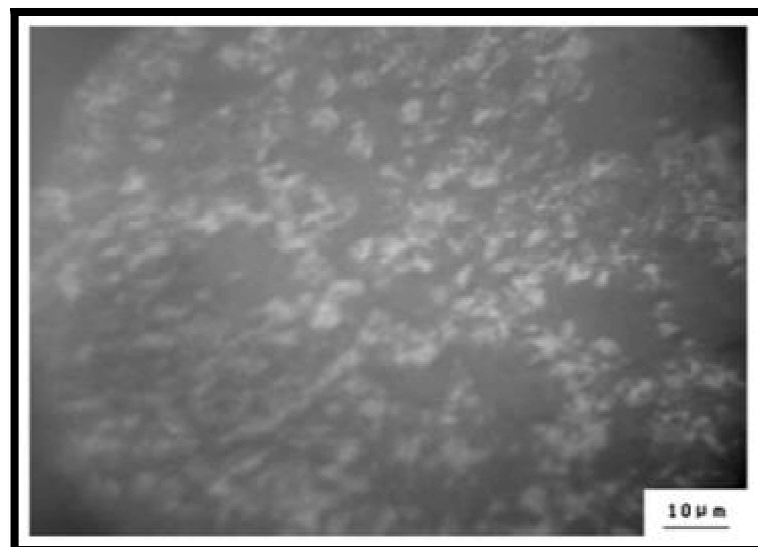


Рисунок 1.11 – Структура дробового кокса, полученного при коксовании тяжелого нефтяного остатка VNVR при температуре 490 °С и давлении 0,2 МПа [101]

Таблица 1.4 – Характеристики сырья, обеспечивающего образование дробового кокса

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	1,0532
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	58,530
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	25,57
Зольность, % масс.	0,230
Элементный состав, ppm	
С	83,74
Н	9,58
S	4,65
Ni	155,0
V	586,0
Fe	20,9
Атомное отношение Н/С	1,37
Углеводородный состав (SARA), % масс.:	
- Парафинафтеновые	8,52
- Ароматические	40,34
- Смолы	33,66
- Асфальтены	17,48

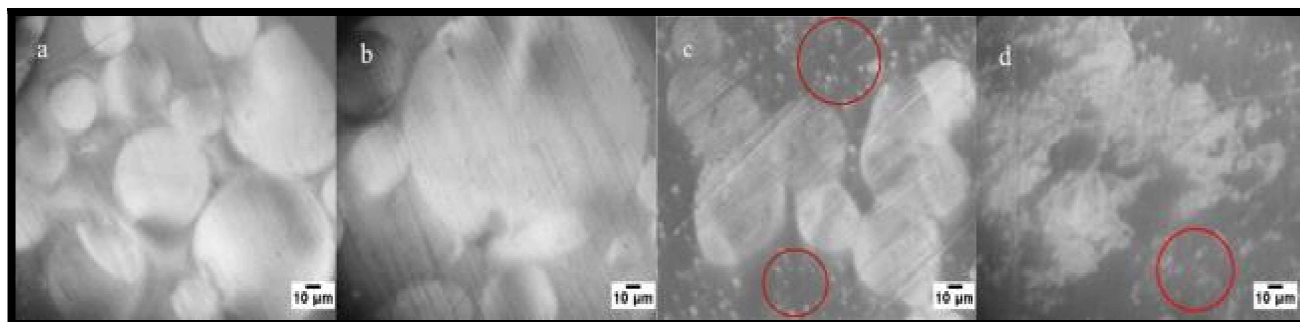
В работе [81] описаны исследования по получению дробового кокса с мозаичной структурой. Путем динамического контроля оптической текстуры кокса и последующего изучения морфологии, сформированы основные этапы образования мозаичного кокса:

Исходное сырье → Образование анизотропных сфер → Ограниченный рост сфер в следствии высокой вязкости мезофазы → Мозаичная оптическая текстура в затвердевавшем коксе → Формирование первичного мозаичного кокса → Образование вторичного мозаичного кокса

Сырье для коксования, с высоким содержанием асфальтенов и гетероатомов имеет склонность к образованию изотропного кокса. В частности, когда сырье для коксования имеет массовое соотношение асфальтены / коксуемость по Конрадсону больше 0,5, молярное отношение Н/С меньше 1,5 и коллоидный параметр стабильности менее 3,5, его можно условно назвать дробообразующим сырьем с доминирующей мозаичной оптической текстурой в образующемся коксе.

Олефиновые углеводороды также являются нежелательными компонентами для развития мезофазы поточной структуры и последующего получения игольчатого кокса. Их удаление возможно гидрогенизационными процессами [93]. Прежде всего, олефины

представляют собой высокорреакционные компоненты, снижающие стабильность исходного сырья, легко вступают в реакцию при нагревании, увеличивая долю высокомолекулярных углеводородов и общую вязкость системы, вызывая терминацию коалиценции мезофазных сфер. С увеличением доли олефинов в исходном сырье до 3-5 % масс., конституция мезофазы приобретает крупнозернистую и даже мелкозернистую мозаику, что можно наблюдать на рисунке 1.12 [91].



а)

б)

в)

г)

Рисунок 1.12 – Микроструктура мезофазного пека при нагреве до 420 °С: а) гидроочищенный декантойль (ГДО); б) ГДО + 1 % масс. транс-стилбена; в) ГДО + 3 % масс. транс-стилбена; г) ГДО + 5 % масс. транс-стилбена [91]

Насыщенные соединения, которые представляются парафинами с прямой цепью и длинными алкильными радикалами, играют определенную роль в стадии затвердевания, и особенно важную роль при одноосной перегруппировке объемной мезофазы. Предпочтительно соотношение насыщенных длинноцепочечных соединений к ароматическим соединениям – 5 к 100, а содержание первых – 3 % масс. к общему весу сырья [83]. Низкое содержание длинных парафинов, относительно тяжелой ароматики обуславливается тем, что при высоком содержании парафинов будет наблюдаться значительная разница в молекулярной массе компонентов сырья, и сепарация фазы, что приведет к образованию углеродного материала мозаичной структуры. Небольшое содержание таких парафинов благоприятно для стадии эволюции газов при затвердевании мезофазы. Будучи достаточно стабильными, длинные парафины способны разлагаться с выделением газов и обеспечивать осевую перегруппировку мезофазы на стадии затвердевания [125].

Кроме углеводородной составляющей сырья, на качество получаемого игольчатого кокса, оказывает воздействие неорганическая часть сырья – гетероатомы и металлы.

В рассматриваемых исследованиях [49, 68] описывается негативное влияние на формирование мезофазы веществ нерастворимых в хинолине (QI компоненты). Негативное влияние обуславливается высокой термической стабильностью данных веществ. При формировании кокса игольчатой (волокнистой) структуры данные компоненты образуют изотропные включения. Более того, нерастворимые в хинолине вещества способствуют тому,

что мезофаза начинает вести себя как более вязкая фаза, что неблагоприятно для ее развития [162].

В работе [132] проводят количественную оценку влияния первичных QI на процесс формирования мезофазы. В качестве сырья используется пек каменноугольной смолы, содержащий 3 % масс. QI и очищенный от QI каменноугольный пек. Анализ модели показал, что QI увеличивает общую частоту генерации сферы в пять раз, уменьшает скорость коалесценции на порядок и уменьшает линейную скорость роста в 2 раза. Также было установлено, что QI задерживает начало зарождения сфер мезофазы, что является неблагоприятным для формирования кокса игольчатой структуры. Нерастворимые в толуоле компоненты (TI компоненты) можно отнести к механическим примесям (Ash) и необходимо исключать их из сырья для получения качественного игольчатого кокса.

Нежелательным компонентом сырья для получения игольчатого кокса также является сера. Ее содержание в коксе должно быть минимальным и не превышать 0,5 % масс. Высокие температурные нагрузки, при которых работает электрод из игольчатого кокса с высоким содержанием серы, могут привести к его растрескиванию, вследствие разрыва C-S связей. Тем самым произойдет нарушение целостности электрода и сбой в режиме его работы [56, 124]. Наиболее нежелательными микроэлементами, содержащимся в нефтяном коксе, являются ванадий и никель, повышенное содержание которых ведет к ухудшению теплофизических характеристик электродов. Кроме того, в анодах и электродах, полученных из нефтяного кокса, ванадий и никель (особенно в присутствии натрия) является катализатором реакций окисления углерода кислородом воздуха, тем самым увеличивая расход восстановителя (углерода) при электролизе. Ванадий, попадая в расплав, уменьшает электропроводность алюминия и снижает коэффициент выхода по току. Для рядовых коксов его содержание должно составлять не более 150-200 ppm. Для высококачественного нефтяного игольчатого кокса, отличающегося развитой анизотропией волокон, содержание ванадия не должно превышать 10 ppm [83, 104].

На основе анализа литературы были установлены и приведены в таблице 1.5 параметры нефтяного и угольного сырья, обеспечивающие формирование игольчатого кокса [77].

Таблица 1.5 – Параметры нефтяного и угольного сырья, обеспечивающие формирование нефтяного игольчатого кокса [32, 51, 60, 68, 83, 92, 94, 101, 105, 108, 110, 115, 117, 122, 126, 129, 162, 172, 173, 179–181]

Параметры	Значение
Нефтяное сырье	
1. Углеводородный состав:	
Насыщенные, в т.ч.	8,0 – 28,0 % масс.

Продолжение таблицы 1.5

Параметры	Значение
Нефтяное сырье	
- Нафтеновые	*80,0 – 85,0 %
- Парафиновые	*15 – 20 %
Ароматические	61,4 – 86,0 % масс.
Асфальтены	до 2,8 % масс.
Смолы	1,0 – 13,9 % масс.
Олефиновые	**1-2 % масс.
2. Зольность	0,0013-0,0180 % масс.
3. Содержание серы	не более 0,7 % масс.
4. Содержание ванадия	не более 10 ppm
Угольный мезофазный пек	
1. F_a - индекс ароматичности ***	0,95 – 0,98
2. Содержание фракции нерастворимой в толуоле (TI), % масс.	7,31 – 16,46
3. Содержание фракции нерастворимой в хинолине (QI), % масс.	0-0,7
4. Содержание фракции растворимой в толуоле (TS), % масс.	83,54 – 86,89
5. Зольность, % масс.	0,004 – 0,090
6. Коксовое число, %	41,96 – 60,20
7. Температура размягчения, °С	57 – 86

*- процент от общей доли насыщенных углеводородов.

** - добавление 3 % масс. олефинов в сырье нарушает морфологию кокса.

***- $F_a = \frac{\frac{C}{H} - (N_\alpha + N_\beta + N_\gamma) / X}{\frac{C}{H}}$ – исходя из данных Н-ЯМР, где X - отношение концентрации насыщенного водорода к атомам углерода в ароматическом кольце, (значение X очищенного каменноугольного пека обычно составляет 2,4); N_α - концентрация алифатических атомов водорода в метильной или метиленовой группах в α -положении к ароматическому кольцу; N_β - концентрация алифатических атомов водорода в метильной или метиленовой группах в β -положении к ароматическому кольцу; N_γ - концентрация алифатических атомов водорода в метильной или метиленовой группах в γ -положении к ароматическому кольцу.

1.5 Существующие способы модификации сырья игольчатого кокса

Исходя из жестких требований, предъявляемых к сырью для производства игольчатого кокса, актуальным является его предварительная подготовка, непосредственно перед процессом коксования. Предварительная подготовка позволяет различными способами увеличить долю желательных компонентов в исходном сырье, обеспечить необходимые вязкостные характеристики, стабилизировать его, а также в некоторых случаях снизить долю примесей.

На данный момент, наиболее актуальным и эффективным способом подготовки сырья для процесса коксования является предварительный нагрев [65, 92, 110, 173].

В работе [65] выделяется положительный эффект предварительного нагрева вакуумного остатка, заключающийся в снижении доли реактивных компонентов и увеличении стабильности сырья. Наиболее развитая поточная структура была получена при температурном режиме предварительного нагрева 400 °С в течении 45 мин при 0,2 МПа. Дальнейшие исследования предварительного нагрева тяжелого остатка каталитического крекинга (slurry oil) в работе [110] подтвердили ранее полученные результаты. Кроме того, выделили положительный эффект снижения вязкости сырья, увеличение его ароматичности, а именно увеличение доли 3- и 5-циклической ароматики, а также уменьшение длины алкильных цепей ароматических углеводородов. Все выделенные факторы являются благоприятными для формирования кокса анизотропной структуры [178]. В работе [173] изучен предварительный нагрев тяжелой нефти с дальнейшей выработкой игольчатого кокса. При этом предварительный нагрев осуществлялся при температурах 360-400 °С в течение 2-10 часов и давлении 3 МПа. После проведения наиболее оптимального режима термической подготовки (380 °С и 6 ч) в последующем при коксовании был получен игольчатый кокс, с долей поточной структуры 68,66 % об.

Авторами в работе [92] изучен комплексный подход подготовки тяжелого остатка каталитического крекинга, включающий гидроочистку, вакуумную дистилляцию, и сольвентную экстракцию исходного остатка. Представленный комплекс мероприятий позволяет удалить сернистые соединения и механические примеси из исходного сырья, снизить долю низкокипящих компонентов и асфальтенов, а также улучшить состав сырья. Состав и свойства тяжелого газойля каталитического крекинга до и после комплекса модификаций представлен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Состав и свойства тяжелого газойля каталитического крекинга до и после комплекса модификаций [92]

Показатель	SO	ESO
Плотность, г/см ³	0,9773	0,9729
Вязкость, мм ² /с	98,60	89,28

Продолжение таблицы 1.6

Показатель	SO	ESO
Содержание TI, % масс.	0,2604	0,0021
Зольность, % масс.	0,1587	0,0013
SARA, % масс.:		
Парафино - нафтеновые	44,64	25,71
Ароматические	35,23	60,43
Смолы	19,49	13,86
Асфальтены	0,64	< 0,01

Представленный комплекс проведенных мероприятий позволил улучшить качество вырабатываемого игольчатого кокса, его кристаллическую структуру, волокнистость и электрохимические характеристики.

Другие методы предварительной подготовки нефтяного и угольного сырья для выработки игольчатого кокса в основном представлены извлечением нежелательных компонентов, которые препятствуют формированию развитой мезофазы и игольчатого кокса. Выделение сернистых компонентов возможно средствами гидроочистки в присутствии алюмокобальтмолибденового (АКМ) катализатора [150]. Удаление механических примесей и QI компонентов возможно несколькими способами, представляющими собой фильтрационные, экстракционные, гравитационные (с осаждением растворителем) методы, а также метод центрифугирования [49]. Удаление асфальтенов возможно путем деасфальтизации [96] сырья в присутствии низкомолекулярных алканов, с последующей регенерацией растворителя из сырья.

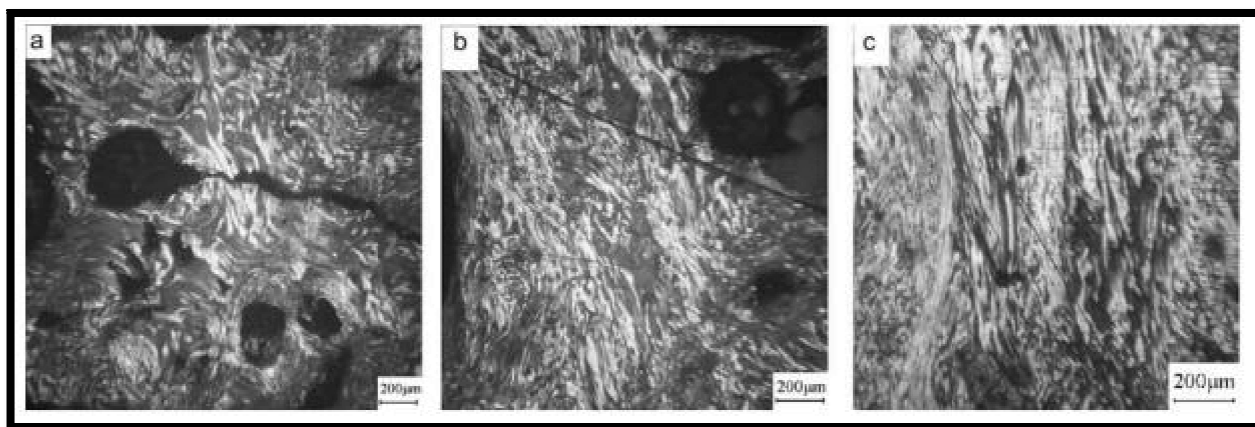
Однако, наиболее актуальным методом модификации сырья для получения нефтяного игольчатого кокса является введение добавок различной природы.

1.5.1 Модификации сырья коксования органическими добавками

Применение добавок органического происхождения в процессе коксования углеводородного сырья, как правило, нацелено на улучшение его качества путем увеличения доли желательных компонентов, способствующих образованию развитой мезофазы и как следствие игольчатого кокса.

В работе [54] рассматривается процесс карбонизации этиленовой смолы (ЭС) с добавлением отходов производства полистирола (ОПП) в количестве 0, 10 и 20 % масс. При этом, за счет реакций присоединения радикалов, образовавшихся при крекинге смолы, к циклическим радикалам, полученным в результате деполимеризации полистирола при температурах коксования в коксующуюся массу, вовлекается дополнительное количество алкилароматики, на ранних стадиях развития мезофазы. С увеличением доли полистирола в

исходной смеси, структура получаемого углеродного материала приобретает все более вытянутую (игольчатую) структуру, что наблюдается на рисунке 1.13. При этом анализируя представленные изображения, балл микроструктуры увеличивается с 5 до 6 баллов и приобретает мелкоигольчатую структуру [75].



a)

б)

в)

Рисунок 1.13 – Структура полученных коксов с использованием в качестве сырья: а) 100 % ЭС; б) 90 % ЭС и 10 % ОПП; в) 80 % ЭС и 20 % ОПП [54]

Развитию мезофазы также способствует снижение ее вязкости [54] при вовлечении в систему полистирола, поскольку, возникают условия, для более благоприятного протекания диффузионных процессов (рисунок 1.14).

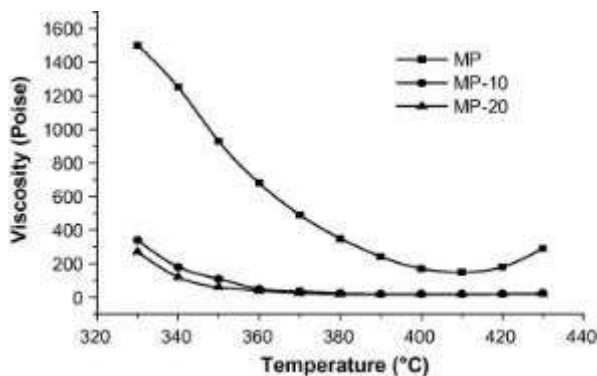
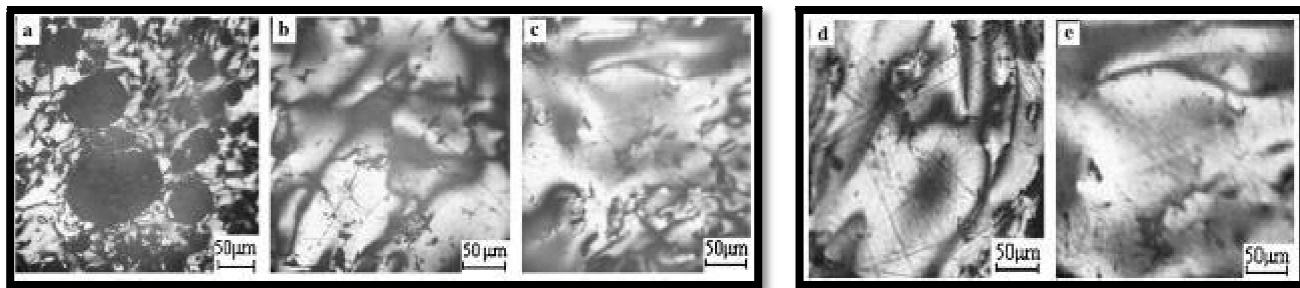


Рисунок 1.14 – Вязкость образцов при различных температурах: МР – мезофазный пек, МР-10 – мезофазный пек с добавлением 10 % ПС, МР-20 – то же с добавлением 20 % ПС [75]

Кроме того, при добавлении полистирола, наблюдается снижение коэффициента термического расширения получаемого кокса с 3,2 до $0,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

В работе [53] компоненты угольного пека, растворимого в толуоле (TSMP), модифицируются также отходами производства полистирола (ОПС). При термоллизе TSMP без добавки – 74 % мезофазы представлена нежелательной для формирования игольчатого кокса мозаичной текстурой, а при добавлении полистирола от 0,5 до 20 % масс. – мезофаза на 100 % приобретает потоковую текстуру (рисунок 1.15). Снижается ее вязкость, вследствие снижения доли высокомолекулярных нерастворимых в пиридине компонентов и вовлечении ароматических

продуктов деполимеризации полистирола. Снижение вязкости системы облегчает диффузионные процессы, которые являются лимитирующими при термолизе углеводородного сырья [59, 163] и формировании мезофазы.



а) б) в) г) д)
Рисунок 1.15 – Текстура мезофазы при термолизе: а) 100% TSMP, б) +0.5 % ОПС, в) + 5 % ОПС, г) +10 % ОПС, д) +20 % ОПС [53]

Благодаря рентгеноструктурному анализу [67, 142] образцов коксов, доказано благоприятное влияние добавления полистирола на форму кристаллитов, с увеличением доли полистирола в сырье, кристаллиты приобретали все более вытянутую форму (высота кристаллита L_c увеличивалась с 23 до 36 Å, а диаметр кристаллита L_a снизился с 3,45 до 3,42 Å).

При сравнительном рассмотрении влияния иных полимерных структур на формирование мезофазы, наибольший интерес представляет поливинилхлорид, добавление которого увеличивает долю анизотропной мезофазы в получаемом пеке на 32 %. Эффект возникает вследствие вовлечения в систему активных хлор-ионов, которые выполняют дегидрогенизационную функцию и тем самым ускоряют реакции полимеризации. Добавка инден-кумароновой смолы, согласно исследованию, увеличила выход полукокса на 3-5 % масс., практически не влияя на его структуру [47].

Наибольший отрицательный эффект оказывают полипропилен, полисахариды и сополимер бутадиен-стирола, по-видимому вследствие вовлечения в систему двойных связей в случае с бутадиеном, и реакций рекомбинации или взаимодействия с молекулами угольного пека и образования первичных QI компонентов, которые по своей сути будут выступать в качестве инициатора увеличения доли QI, неблагоприятного для формирования мезофазы [131]. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании в качестве добавки графена. В результате увеличения доли добавляемого графена увеличивается интенсивность образования мезофазных сфер, но их роста за счет коалесценции не происходит. Это явление можно объяснить тем, что графен выступает в качестве компонента QI, неблагоприятного для развития мезофазы [171].

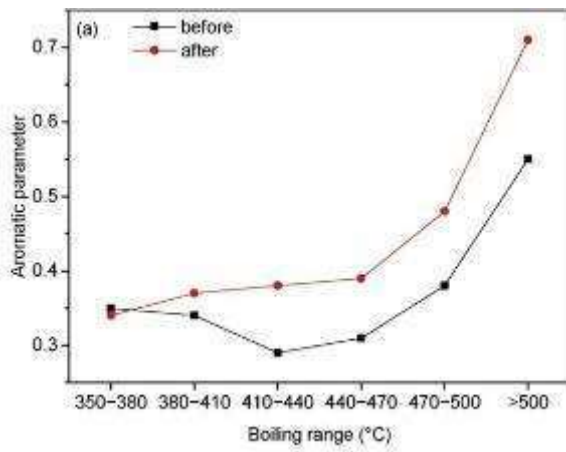
Анализ влияния QI, показал, что данный компонент, при его содержании 3 % масс. в угольном пеке, увеличивает общую частоту генерации сферы в пять раз, уменьшает скорость

коалесценции на порядок и уменьшает линейную скорость роста в 2 раза. Также было установлено, что QI задерживает начало зарождения сфер мезофазы, что является неблагоприятным для формирования кокса игольчатой структуры [132].

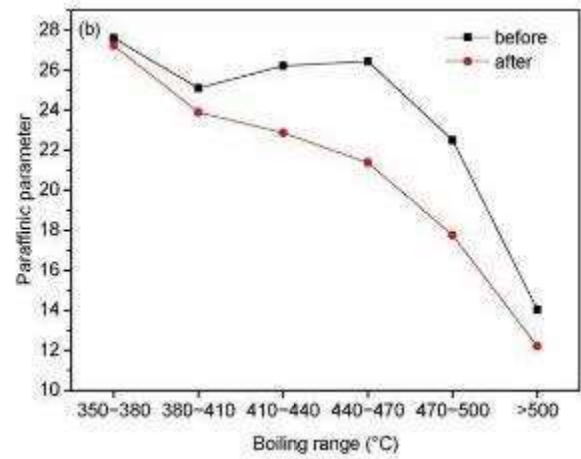
При дальнейшем исследовании влияния полимеров в работе [118], установлено, что действие полиэтилентерефталата схоже с действием полистирола. Оба полимера обеспечивают развитие мезофазы на ранних стадиях термолиза, что обеспечивает более длительный и наиболее полный процесс карбонизации. Хотя полиэтилентерефталат содержит в своем составе гетеропримесь – кислород, это не оказывает никакого отрицательного влияния на формирование мезофазы, на начальных этапах поскольку его сокарбонизируют со смолой, однако при более длительной карбонизации кислород способствует образованию отдельной от анизотропной – изотропной фазы, данный эффект отсутствует при использовании в качестве добавки полистирола [120]. Более того, данные полимеры при термолизе, являются донорами мезогенных фракций нерастворимых в гептане, но растворимых в толуоле (НITS). Согласно исследованиям [108], НITS фракция является наиболее эффективной для формирования мезофазы (мезофазного пека) с крупной доменной структурой, низкой температурой размягчения и развитой упорядоченной структурой микрокристаллитов.

При добавлении в исходное сырье полимерных структур, для смешения и образования единой смеси исходные реагенты нагревались до различных температур, в зависимости от свойств исходного полимера. Исходя из этого, нельзя исключать добавочного положительного воздействия предварительной активации сырья путем его предварительного нагрева (рисунки 1.16-1.17) [65, 110]. Согласно исследованиям Eser S. предварительный нагрев сырья до 350-400 °С обеспечивает увеличение доли ароматических углеводородов с короткими боковыми алкильными цепями, а также увеличивает долю три- и пятициклических соединений.

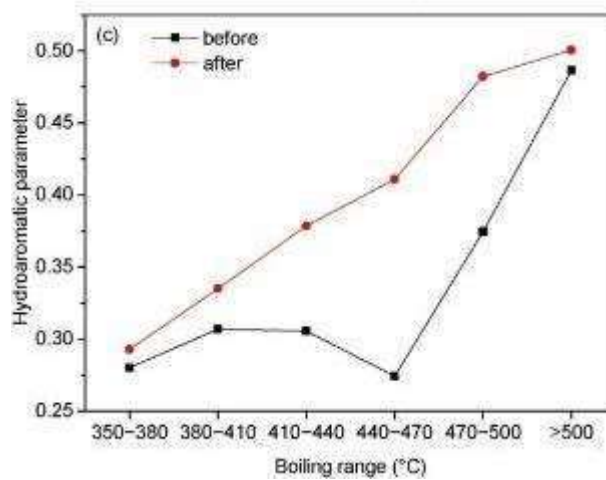
Из анализа применяемых полимерных добавок, можно сделать вывод, что наибольший положительный эффект на развитие мезофазы оказывают полимеры, состоящие из мономеров, включающих циклические мезогенные компоненты. Данные полимеры при крекинге образуют активные радикалы и с легкостью ассимилируются в мезофазе [99], применение же полисахаридов и каучуков приводит к терминации развития мезофазы, поскольку, несмотря на то что генерация сфер происходит активно, их слияние замедляется.



a)

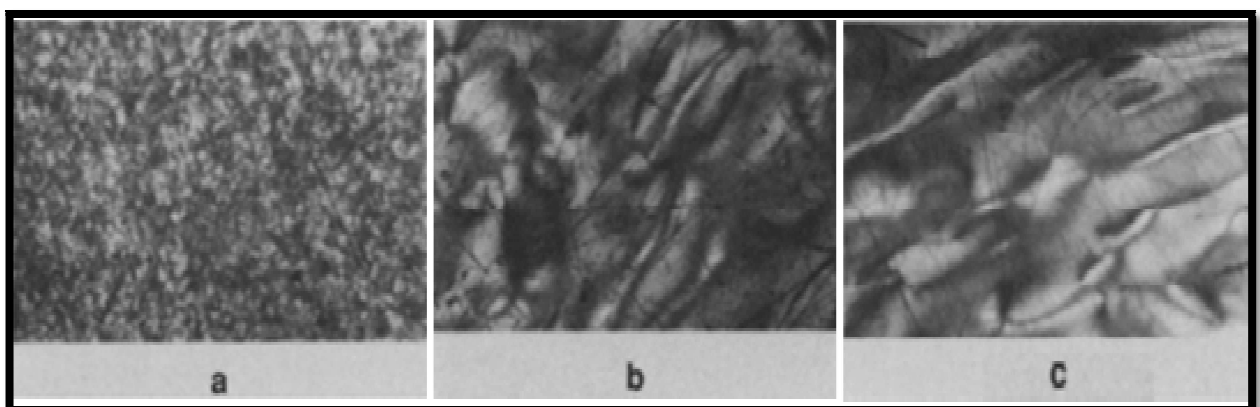


б)



в)

Рисунок 1.16 – Содержание различных фракций до и после термической обработки углеводородного сырья: а) ароматических; б) парафиновых; в) нафтеновых [110]



a)

б)

в)

Рисунок 1.17 – Структура продуктов карбонизации при температуре 450 °C: а) без предварительного нагрева сырья; б) с предварительным нагревом до 350 °C в течении 24 ч.; в) с предварительным нагревом до 375 °C в течении 3 ч. [65]

Кроме полимерных модификаторов, было исследовано применение индивидуальных органических соединений. В работе [107] в качестве модификаторов исходного сырья (ИС) применяются полиакриловая и олеиновая кислоты (таблица 1.7). При этом увеличение доли полиакриловой кислоты (ПК) до 20 % масс. благоприятно влияет на развитие структуры и обеспечивает образование крупных (200 мкм) доменных структур, за счет увеличения доли коротких алкильных цепей в системе. Однако, при избытке доли полиакриловой кислоты (30 % масс), при высоких температурах коксования могут протекать реакции полимеризации, образующиеся при этом устойчивые полимеры, могут оказывать негативное влияние на структуру мезофазы.

Таблица 1.7 – Характеристики сырья, модифицированного полиакриловой кислотой на основе ИК-Фурье спектроскопии

Исходное сырье (ИС)	ИС	ИС+5 % масс. ПК	ИС+10 % масс. ПК	ИС+15 % масс. ПК	ИС+20 % масс. ПК
Индекс ароматичности	0,36	0,32	0,29	0,28	0,27
Индекс содержания -CH ₂ и -CH ₃	1,75	2,11	2,14	2,09	2,22

В случае с олеиновой кислотой, наблюдается обратный эффект, с увеличением доли олеиновой кислоты (с 5 до 30 % масс.), количество длинных алкильных цепей в полученной смеси возрастает, структура мезофазы ухудшается, размеры доменов уменьшаются до 50 мкм. В данном исследовании наглядно показывается негативное влияние длинных парафиновых цепей на формирование анизотропного кокса, что также описано в патенте [161].

Согласно работе [50] модификацию каменноугольного пека также можно провести добавлением бензоилхлорида, который выполняет как роль модификатора, так и роль катализатора. Каталитический эффект заключается в том, что протон образованный из HCl взаимодействует с π-электронами ароматических колец, делая их более активными и интенсифицирует реакции полимеризации, аналогично поливинилхлориду. Добавка бензоилхлорида в количестве 5 % масс. увеличивает долю активной алкилароматики в получаемой смеси, способствует развитию более волокнистой и структурированной текстуры.

Металлоорганическим соединением железа, применяемым в качестве модификатора развития мезофазы, является – ферроцен. В ходе исследования [158], было обнаружено его активное влияние на рост и развитие мезофазы при добавлении в нефтяные остатки, а также в угольные смолы [41]. В случае с добавлением ферроцена в нефтяное сырье изучено не только влияние модификатора на мезофазу, но и на структуру кокса. Рентгеноструктурный анализ

полученных коксов показал, что с увеличением количества добавляемого ферроцена полувысота кристаллитов в структуре кокса увеличивается и снижается их диаметр, таким образом структура становится все более вытянутой и иглоподобной. Интересным является то, как ферроцен влияет на развитие мезофазы. Добавка ферроцена вызывает терминацию коалиценции сфер, однако их рост все же происходит в результате катализа реакций полимеризации и поликонденсации компонентов мезофазы вокруг присутствующих мелких сфер. Это также подтверждается в исследовании [45].

Однако в нынешних условиях, ферроцен является достаточно дорогостоящим веществом и добавление его в качестве модификатора, не рентабельно, поскольку наибольший эффект наблюдается при увеличении концентрации ферроцена до 10-20 % масс. на сырье. Кроме того, ферритовые катализаторы легко отравляются сернистыми соединениями [134], присутствующими в нефтяном или угольном сырье.

1.5.2 Сокарбонизация как способ модификации сырья коксования

Одним из вариантов расширения сырьевой базы процесса коксования и улучшения качества получаемой мезофазы и игольчатого кокса является сокарбонизация различных углеводородных фракций, использование которых по отдельности не обеспечивает благоприятные условия для формирования игольчатого кокса. В случае процесса сокарбонизации один из видов сырья модифицирует состав смеси, вовлекая в нее компоненты, обеспечивающие развитие мезофазы.

В работе [127] этиленовая смола, содержащая значительное количество реактивных непредельных углеводородов, модифицируется добавлением каменноугольной смолы в количестве 30-50 % масс. При отдельном коксовании этиленовой смолы, формируется изотропная мезофаза, неблагоприятная для выработки игольчатого кокса [156]. Добавление 30-50 % масс. каменноугольной смолы в этиленовую обеспечивает снижение скорости карбонизации и как следствие, условия для развития мезофазы, при этом наблюдается эволюция анизотропной мезофазы, терминация образования донной мозаичной структуры и получение игольчатого кокса с развитой анизотропной структурой. Совместная карбонизация нефтяного и угольного сырья расширяет потенциал сырьевой базы получения игольчатого кокса. Также в работе [175] осуществляется совместная карбонизация тяжелой нефти с низкотемпературным угольным пеком в соотношении 50 : 50. При коксовании смеси без предварительной подготовки и удаления QI-компонентов наблюдалась значительная доля мозаичной структуры у продуктов карбонизации. Однако последующее удаление QI-компонентов фурфурольной экстракцией при 60 °С позволило обеспечить развитие мезофазы и формирование углеродного материала с долей ориентированной структуры 60 % масс.

Аналогичным образом в работе [126] осуществляется модификация низкосернистых вакуумных остатков при помощи декантойля каталитического крекинга. Наиболее благоприятный эффект в развитии мезофазы и получении игольчатого кокса, наблюдается при соотношении FCCDO : LSVR (декантойль каталитического крекинга флюид : низкосернистый вакуумный остаток) равном 5 : 5 и 7 : 10, коэффициенты термического расширения игольчатых коксов, полученных из данных смесей, при температуре 480 °С и давлении 0,8 МПа составляют $0,1 \cdot 10^{-6}$ и $0,23 \cdot 10^{-6}$ 1/°С, соответственно. Модификация LSVR добавлением FCCDO заключается в снижении реактивности вакуумного остатка, увеличении растворяющей способности реакционной смеси и снижении скорости карбонизации [170].

В работе [116] для изучения механизма работы модификаторов, в качестве добавляемых фракций использовали: P1 – высоко ароматизированную нефть, P2 – высоко ароматизированную фракцию установки FCC (флюид каталитического крекинга), P3 – деасфальтизованную нефть. В качестве базы использовался нефтяной пек SS70. Характеристики фракций представлены в таблице 1.8. Наилучший эффект в формировании мезофазы был достигнут при использовании P1 и P2, поскольку данные фракции содержат значительную долю ароматических и нафтеновых углеводородов. Данные модификаторы выступают в качестве разбавителей системы и способствуют образованию крупных доменных структур мезофазы.

Таблица 1.8 – Характеристики используемого сырья и добавок

Сырье/добавка	SS70	P1	P2	P3
Элементный состав, % масс.:				
C	87,01	88,83	90,12	86,84
H	9,94	9,03	7,90	12,37
S	0,59	0,55	0,62	0,24
N	1,00	0,63	0,87	0,22
O	1,46	0,96	0,49	0,33
$\Sigma(S+N+O)$	3,05	2,14	1,98	0,79
Атомное отношение (C/H)	0,74	0,82	0,95	0,58
Углеводородный состав (SARA), % масс.:				
Парафино-нафтеновые	15,79	22,26	8,51	51,63
Ароматические	21,33	62,94	82,67	39,18
Смолы	30,68	13,70	8,82	9,19
Асфальтены	32,20	0	0	0

Исследование влияния различных добавок позволяет глубже изучить механизм карбонизации и формирования игольчатого кокса и как следствие расширить сырьевую базу коксования с использованием более дешевого вида сырья. В работе [60] проводится исследование по коксованию синтетического пека, полученного в результате смешения бромированного нефтяного пека и каменноугольной смолы в присутствии бензоилхлорида, при этом все фракции предварительно были очищены от QI компонентов (α_1 - и α_2 -фракции) [49]. Наиболее важными показателями являются: время бромирования нефтяного пека (оптимально 6 часов) и соотношение компонентов сырья (бромированный нефтяной пек : каменноугольный пек 1:9). Механизм модификации сырья бромом и хлором заключается в интенсификации реакций поликонденсации, которая описывается схемой, приведенной на рисунке 1.18.

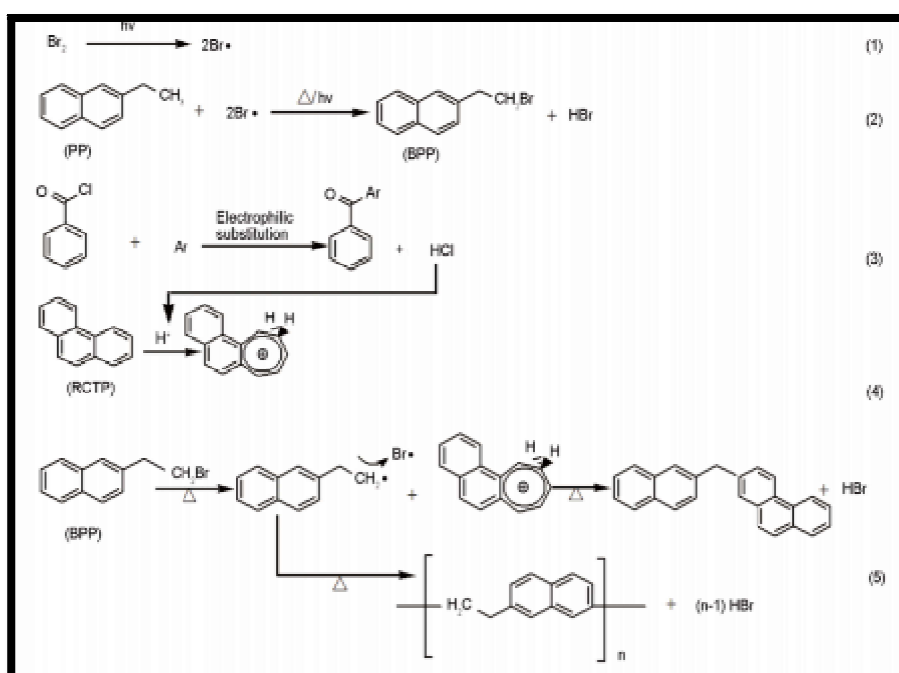


Рисунок 1.18 – Возможная схема поликонденсации в присутствии хлора и брома [49].

В результате коксования полученной синтетической смолы образуется игольчатый кокс с развитой анизотропией волокон, при этом выход углеродного материала составляет 50,1 % масс.

Повышение качества сырья коксования также возможно проводить путем возвращения в состав карбонизирующей массы в качестве модификатора экстрагированного компонента [109]. В данном случае, из высокоароматизированной фракции процесса каталитического крекинга, экстрагируются компоненты, нерастворимые в нормальном гептане (НГ) (α_1 - и α_2 -фракции) и подвергаются индуктивной термической конденсации с получением так называемого «зародыша кристаллизации», возвращаемого в смесь с высокоароматизированной фракцией. В результате применения такого модификатора обеспечивается развитие и рост анизотропной мезофазы поточной структуры. Характеристики полученного «зародыша

кристаллизации» представлены в таблице 1.9. Применяемая добавка выступает в качестве инициатора формирования анизотропной структуры и содержит в своем составе 34 % масс. упорядоченной фазы. Согласно исследованию, вокруг начальных ядер, введенных с «зародышем кристаллизации», происходит иницирование развития анизотропной фазы и ее рост.

Таблица 1.9 – Характеристики модификатора (добавки) [109]

Элементный состав, % масс.					Углеродный остаток, % масс.	QI, % масс.	Выход, % масс.
С	Н	S	N	О			
95,68	4,24	0,03	0,03	0,02	71,22	26,15	36,38

В работе [80] расширение сырьевой базы осуществляется за счет сокорбонизации декантояля с углем и кубовыми остатками дистилляции нефти с добавкой или без добавки катализатора на основе кремния. При отдельной карбонизации декантояля наблюдалось формирование поточной структуры, характерной для игольчатого кокса, добавлений угля с высоким содержанием витринита, а также кубового остатка ухудшило качество получаемого углеродного материала, в следствии высокого содержания серы в добавке и высокой зольности. Однако применение катализатора на основе кремния способствовало увеличению выхода дистиллятных фракций.

Современные исследования направлены на вовлечение в процесс коксования биоматериала, как например, в работе [106] осуществляется сокарбонизация биомассы с угольным пеком. При этом авторы отмечают увеличение степени развития ориентированной мезофазы с увеличением доли биомассы в исходном сырье с 5 до 20 % масс. и объясняют данное ориентирование вовлечением в систему дополнительного количества алкил-ароматики и нафтенов, которые содержатся в биомассе и являются благоприятными компонентами для развития мезофазы, при этом 15-20 % масс. биомассы обеспечивает 100 % долю развитой доменной структуры. Кроме того, увеличение доли биомассы в сырье с 0 до 20 % масс. снижает коэффициент термического расширения вырабатываемого кокса с $0,93 \cdot 10^{-6}$ до $0,42 \cdot 10^{-6}$ $1/^\circ\text{C}$ и, как следствие, вырабатываемых из него электродов.

В работах [111, 168] исследуется влияние добавки канифоли в угольный пек на формирование развитой мезофазы, потенциально пригодной для производства игольчатого кокса. Согласно данным исследованиям, добавление канифоли от 5 до 15 % масс. обеспечивает снижения доли ПI компонентов с 21,6 до 15,9 % масс. и QI до 5,6 % масс. и вводит в систему дополнительное количество нафтеновых углеводородов благоприятных для развития мезофазы. При этом увеличение доли канифоли в пеке приводит к образованию большей доли доменной структуры.

1.5.3 Модификация сырья коксования неорганическими добавками

Большой интерес среди исследователей представляют добавки неорганического происхождения, как правило, они представлены оксидами или иными соединениями переходных металлов, в некоторых случаях индивидуальными компонентами. Иными словами, добавки такого рода представляют собой катализаторы, обеспечивающие протекание тех или иных реакций в условиях карбонизации. В случае же органических веществ, добавки представляются донорами радикалов различной структуры или инициаторами, обеспечивающими развитие мезофазы.

Значительный эффект был достигнут при использовании в качестве катализатора развития мезофазы оксида никеля и оксида кобальта [100], которые за счет своих свойств способны ускорять реакции полимеризации и поликонденсации. В результате данных реакций в составе получаемой мезофазы увеличивается соотношение С/Н, что косвенно говорит о появлении более сконденсированных структур и сокращении доли длинных алкильных цепей [179]. При этом, за счет добавления данных катализаторов в количестве 3 % масс. и крекинге при 370 °С обеспечивается формирование более крупных мезофазных сфер за меньший промежуток времени, что говорит о более активном процессе коалесценции. В присутствии катализатора, наблюдается увеличение (рисунок 1.19) коксового числа (CV), содержание компонентов П1, выход мезофазного пека (PY), и доля содержания в нем мезофазы (MC), в целом увеличение данных показателей у итогового мезофазного пека является благоприятным для дальнейшего получения игольчатого кокса. Более того, Ni и Co достаточно легко регенерируются из полученных мезофазных пеков.

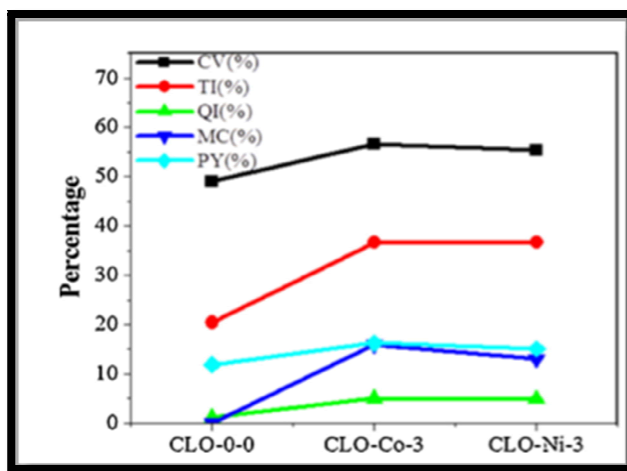


Рисунок 1.19 – Физико-химические показатели CV, TI, QI, MC и PY сырья и модифицированного мезофазного пека [179]

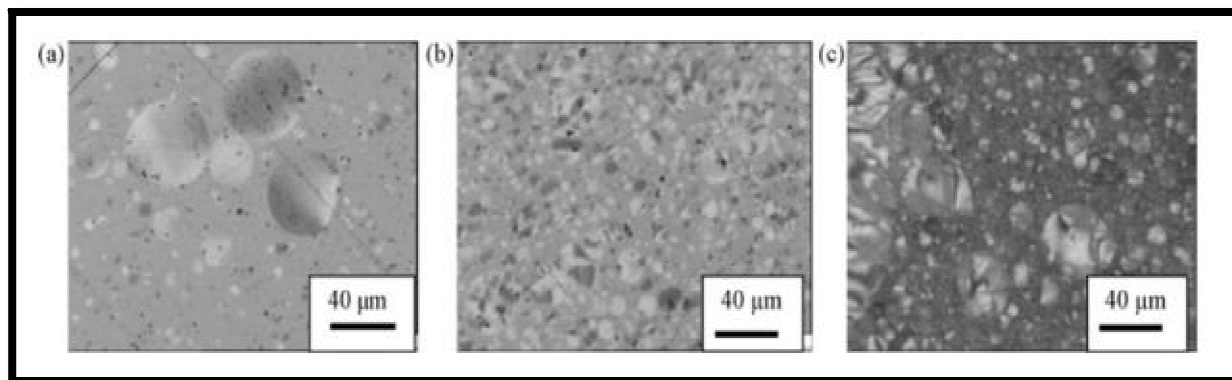
Фракция нерастворимая в толуоле, но растворимая в хинолине П1-QS (α_2 -фракция) представляет собой олигомеры асфальтенов (карбены) и частично мезофазу – жидкокристаллические продукты превращения высокомолекулярных соединений нафтеновых

систем. В исследованиях [180] показано, что содержание в исходном сырье α_2 -фракции в количестве 13-16 % масс. благоприятно для формирования игольчатого кокса. Фракция ТІ (α_2) может выступать в качестве исходного ядра и способствовать генерации мезофазных сфер [108].

Kumar S. с соавторами [102] провели исследования по влиянию Cr и Cu на формирование мезофазы при 370 °С. Применение данных добавок привело к активному развитию мезофазы, а также увеличению доли нафтеновых углеводородов, способных к переносу водорода и тем самым облегчению процесса карбонизации, и увеличению доли коротких алкильных цепей в полученном мезофазном пеке. Однако регенерацию хрома из мезофазного пека провести не удалось, вследствие его нерастворимости в этаноле, что может сказаться на качестве получаемого игольчатого кокса из хромсодержащего пека.

Кроме Ni, Co, Cr и Cu учеными исследовалось влияние других металлов, обладающих свойствами кислот Льюиса, таких как Al, Fe. В работе [121] исследуется процесс карбонизации в присутствии $AlCl_3$, положительный эффект был достигнут, однако в средах тяжелых нефтяных остатков $AlCl_3$ быстро инактивируется переходя в комплексное соединение, что показано в статье [42]. Кроме того, необходимо учесть возможный эффект возникающий в следствии вовлечения в систему активных хлор-ионов, которые выполняют дегидрогенизационную функцию и тем самым ускоряют реакции полимеризации при получении игольчатого кокса, применяемого при производстве электродов.

Обратный эффект возникает в случае использования в качестве добавки соединений титана TiO_2 или TiC [146]. Развитие мезофазы происходит, однако возникает терминация коалиценции мезофазных сфер (рисунок 1.20), по-видимому, вследствие увеличения вязкости системы. В итоге происходит образование мезофазы с большим количеством мелких сфер. Как правило, мезофаза такой структуры приводит к образованию изотропного кокса, с высокой твердостью.



а)

б)

в)

Рисунок 1.20 – Микроструктура мезофазы: а) без добавления титана; б) с добавлением 1 % TiO_2 ; в) с добавлением 1 % TiC [146]

Тот же эффект наблюдается при добавлении инертного силикагеля [137]. Согласно исследованию, добавление инертного материала тормозит процесс трансфера водорода в корбанизирующей системе, повышает вязкость системы и препятствует развитию мезофазы.

1.5.4 Применение модификаторов при прокалке игольчатого кокса

Модификаторы структуры коксов возможно применять на стадиях прокалки сырого (зеленого) кокса. Действие модификаторов основано на внедрении добавок в структуру углеродного материала путем диффузии или образовании слоя на поверхности углеродного материала. Как правило, такие модификаторы обеспечивают улучшенные электротермические свойства итоговых коксов.

В исследовании [33] оксид железа Fe_2O_3 применяют для модификации сырого кокса. После добавления оксида железа образцы прокаливают при температуре 800-900 °С, за счет вовлечения железа в структуру кокса, на поверхности последнего образуется пассивирующий слой, обеспечивающий сохранение емкости, при дальнейшем использовании кокса в литий-ионных батареях (формирование пассивирующего слоя описано уравнениями 1.1-1.3). На рисунке 1.21 можно наблюдать белый слой, образованный из восстановленного $\alpha\text{-Fe}$ в результате воздействия углерода и температуры.

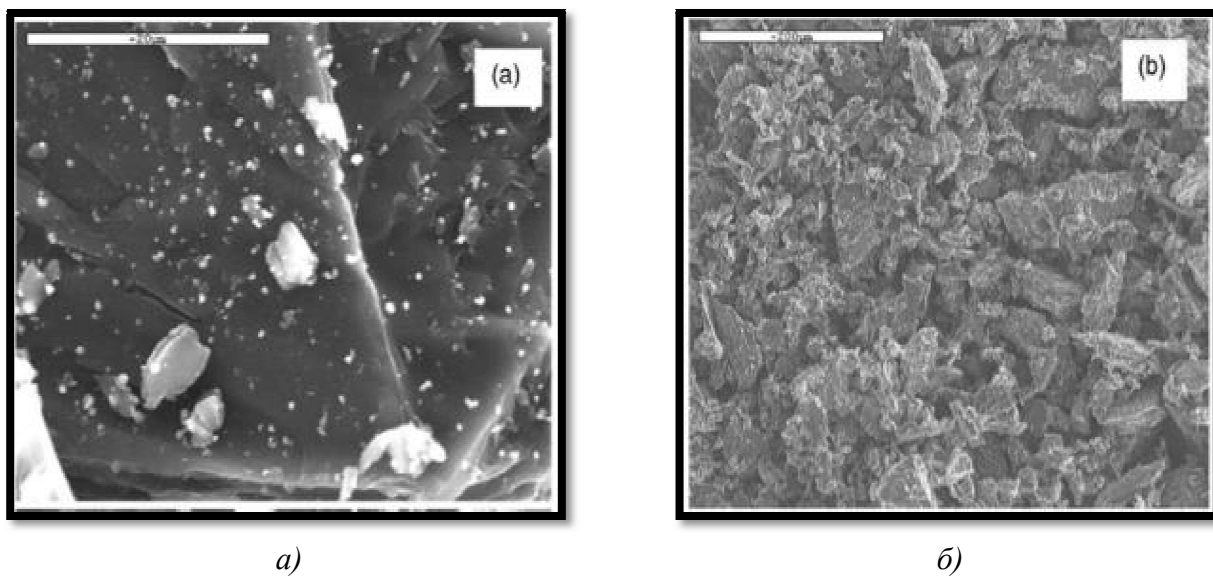


Рисунок 1.21 – СЭМ-изображение микроструктуры коксов, прокаленных в присутствии оксида железа (III): *а*) при температуре 800 °С; *б*) при температуре 900 °С [33]

Профессор Бажин В.Ю. в своем исследовании в качестве модификатора игольчатого кокса при прокалке использовал добавление карбида лития и алюминиевого порошка, для восстановления лития из оксида по уравнениям 1.4-1.5. [40]. Температура прокалки достигала 1400 °С, а механизм включал в себя стадии, которые описываются двумя уравнениями:



Восстановленный литий в интервалах высоких температур 1200-1400 °С диффундирует в структуру углеродного материала образуя интеркаляты лития LiC_6 , в результате чего наблюдается модификация структуры кокса и улучшение его свойств, что наглядно представлено в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Показатели качества игольчатого кокса до и после прокалки в присутствии Li_2CO_3

Показатель качества	Рядовой кокс	Кокс модифицированный Li
Содержание летучих, %	10-15	8-12
Действительная плотность, кг/дм ³	2,25-2,40	2,10-2,15
Удельное электросопротивление, мкОм·м	490-500	340-360
Размер кристаллита (L_c), Å	20-30	8-10
Зольность, %	0,25-0,35	0,15-0,25
Содержание серы, %	0,7-0,9	0,6-0,8

1.5.5 Классификация модифицирующих добавок по механизму действия

Проведенный аналитический обзор применяемых добавок для модификации сырья игольчатого кокса и расширения сырьевой базы процесса, с изучением механизма действия применяемых модификаторов, позволил на основании механизма действия классифицировать добавки на 4 группы (таблица 1.11) [77]:

- доноры мезогенных компонентов, легко ассимилируемые в сырье и обеспечивающие оптимальный его состав;
- доноры активных ионов, вносящие в систему активные радикалы, ускоряющие реакции поликонденсации;
- катализаторы поликонденсации, представленные оксидами металлов, обладающих свойствами кислот Льюиса

– межслойные соединения, внедряемые в процессе прокалки в межплоскостное пространство кокса.

Таблица 1.11 – Классификация добавок, модифицирующих сырье замедленного коксования и повышающих структурированность игольчатого кокса [77]

Природа добавки	Тип добавки	Примеры	Механизм действия добавки (группы)
Органические	Полимерные	Полистирол (PS) и Полиэтилентерефталат (PET)	Доноры мезогенных компонентов
		Полипропилен (PP), полисахариды, сополимеры бутандиен-стирола	Терминация развития мезофазы
		Поливинилхлорид (PVC)	Доноры активных ионов
	Индивидуальные вещества	Бензоилхлорид и полиакриловая кислота	Доноры мезогенных компонентов
		Графен и олеиновая кислота	Терминация развития мезофазы
		Ферроцен	Катализаторы поликонденсации
	Углеводородные фракции	* ETP + каменноугольная смола; LSVR + декантойль; Нефтяной пек+ HAF; Декантойль + EF; Угольный пек + биомасса; Угольный пек + канифоль	Доноры мезогенных компонентов
Неорганические	Добавляемые на этапе коксования	Оксиды Cr, Cu, Ni, Co	Катализаторы поликонденсации
		FeCl ₃ и AlCl ₃	Доноры активных Ионов + Катализаторы поликонденсации
		TiO ₂ и TiC Силикагель	Терминация развития мезофазы
	Добавляемые на этапе прокалки	Соли щелочных металлов Li, K, NaFe ₂ O ₃	Образование межсл. соединений

* ЕТР – тяжелая смола пиролиза олефинов, LVSR – низкосернистый вакуумный остаток, НАФ – высокоароматизированная нефтяная фракция, ЕФ – экстрактивные фракции.

1.6 Выводы по главе 1

Сталь – является одним из наиболее потребляемых материалов во всем мире, наряду с первичными энергоносителями и строительными материалами. При этом 26 % стали производится методом электротермии в дуговых сталеплавильных печах (ДСП). Основной и наиболее ответственной стадией работы ДСП является этап плавки шихтового материала, поскольку плавление протекает при максимальной мощности трансформатора и напряжении на дуге. Интенсификация данного этапа посредством снижения времени плавки позволяет существенно увеличить производительность печи по выпуску стали.

Опыт реконструкции и повышения мощности дуговых сталеплавильных печей на металлургических предприятиях показал, что повысить эффективность работы ДСП возможно только при одновременном повышении качества применяемых графитированных электродов. Поэтому технологию получения электрода необходимо рассматривать как часть общей технологии сталеплавильного агрегата.

Графитированные электроды являются основным расходным элементом ДСП, при этом затраты на их приобретение составляют 10-11 % от выпуска стали. От качества графитированного электрода зависит максимальная плотность тока (до 35 А/см²), при которой возможна его эксплуатация, а следовательно, и максимальная производительность ДСП. Основным компонентом шихты получаемого графитированного электрода (до 85 %), определяющим его качество и эксплуатационные характеристики является игольчатый кокс.

Отсутствие отечественного производства игольчатого кокса является серьезным препятствием для развития рынка графитированных электродов в России и ограничивает стратегические возможности выпуска стали на ДСП. Игольчатый кокс является основным сырьем для производства электродов больших сечений (UHP – Ultra High Power или ЭГСП – электрод графитированный специальный пропитанный, SHP – Super High Power или ЭГПК – электрод графитированный пропитанный композитный). Весь игольчатый кокс, применяемый в России, является импортным и закупается из Китая, Великобритании, США.

На основе анализа научно-технической литературы установлены требования к качеству и составу сырья, обеспечивающие формирование структурированного игольчатого кокса, в том числе: сырье должно быть представлено высокоароматизированной (61,4-86,0 % масс.), низкосернистой (до 0,7 % масс.), стабильной и малозольной фракцией низкой вязкости, для создания определенных диффузионных условий, обеспечивающих развитие промежуточной пластической фазы – мезофазы.

Показано, что модифицирующие добавки, применяемые на стадии коксования являются эффективным решением для повышения степени структурированности игольчатого кокса для применения в графитированных электродах ДСП.

Все применяемые модифицирующие добавки к сырью игольчатого кокса были классифицированы на 4 группы по механизму действия:

- доноры мезогенных компонентов – легко ассимилируются в сырье коксования и обеспечивают его оптимальный состав;
- доноры активных ионов – вносят в систему активные радикалы, ускоряющие реакции поликонденсации;
- катализаторы поликонденсации – представлены оксидами металлов, обладающих свойствами кислот Льюиса;
- межслойные соединения – внедряются в процессе прокалики в межплоскостное пространство кокса.

Применение полимеров в производстве игольчатого кокса может позволить эффективно модифицировать сырье и полезно утилизировать отходы полимерной промышленности. Более того полимеры, как правило, не содержат в своем составе механические примеси и металлы, которые могут ухудшить качество итогового продукта.

При применении полимеров нет необходимости регенерации добавки из мезофазного пека (как в случае с оксидами Cr, Cu, Ni, Co), поскольку он полностью ассимилируется в углеводородной системе.

Совместная карбонизация различных фракций позволяет расширить сырьевую базу для получения игольчатого кокса и в некоторых случаях удешевить процесс его получения. Однако, в некоторых случаях сокарбонизируемые фракции требуют тщательной предварительной подготовки.

Применение индивидуальных органических веществ не обеспечивает достаточного улучшения сырья и, кроме того, индивидуальные компоненты могут использоваться в других отраслях промышленности.

Наиболее перспективным направлением модификации сырья на стадии коксования является применение полимеров, что в последствии позволит получить графитированные электроды для повышения эффективности ДСП.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ СЫРЬЯ КОКСОВАНИЯ, ПРОКАЛЕННОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И УГЛЕГРАФИТОВЫХ ОБОЖЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДСП

2.1 Материалы исследования

2.1.1 Базовое сырье для получения игольчатого кокса

Повышение эффективности работы ДСП предлагается оценивать посредством применения в графитированных электродах игольчатого кокса различной степени структурированности. В качестве базового сырья для получения игольчатого кокса исследовались два вида декантированного тяжелого газойля каталитического крекинга различного состава (Г1 и Г2), полученные в ходе каталитического крекинга продуктов переработки смеси западносибирских нефтей, а также два вида тяжелой смолы пиролиза, полученные в ходе пиролиза бензиновой фракции (СБ) и газо-бензиновой фракции (СГБ):

Г1 – Декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга 1;

Г2 – Декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга 2;

СГБ – Тяжелая смола пиролиза газо-бензиновой фракции;

СБ – Тяжелая смола пиролиза бензиновой фракции.

2.1.2 Мезогенный полимерный модификатор для получения игольчатого кокса

В качестве полимера, модифицирующего сырье, был использован полистирол (ПС) ТУ 2214-126-05766801-2003, физико-химические свойства которого представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства полистирола

Показатель	Единица измерения	Норма		Результат испытаний	Метод испытаний
		Мин.	Макс.		
Показатель текучести расплава, при 200 °С	г/10 мин	6,0	9,0	7,8	ASTM D 1238
Температура размягчения по Вика	°С	Не менее 89,0		99,3	ASTM D 1525
Ударная вязкость по Изоду, с надрезом	Дж/м	Не менее 96,0		111,5	ASTM D 256
Глянец под углом 60 °	-	Не менее 70,0		70,0	ASTM D 523
Массовая доля остаточного стирола	%	Не более 0,05		0,04	ТУ 2214-126-05766801 п.4.10

2.1.3 Прокаленный игольчатый кокс

В результате физического моделирования процесса замедленного коксования на лабораторной установке базового и полимер-модифицированного углеводородного сырья с различной концентрацией полимера, а также при последующей высокотемпературной прокалке сырых (зеленых) коксов, получены лабораторные образцы прокаленных игольчатых коксов.

Для сравнительной оценки полученных лабораторных образцов игольчатых коксов, в качестве материалов для исследования взяты 1 отечественный и 6 импортных образцов нефтяных и пековых (угольных) прокаленных игольчатых коксов, промышленно используемых их единственным потребителем в России, компанией ООО «Эл 6» (ранее – Энергопром). Номенклатура образцов прокаленных игольчатых коксов представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Номенклатура образцов прокаленных игольчатых коксов

Маркировка	Образец кокса (лабораторный или промышленный)	Концентрация ПС в сырье, % масс.	Страна получения сырья	Вид сырья
№1	Лабораторный	0	Россия	Г1
№2	Лабораторный	2,5	Россия	Г1
№3	Лабораторный	5,0	Россия	Г1
№4	Лабораторный	10,0	Россия	Г1
№5	Лабораторный	15,0	Россия	Г1
№6	Лабораторный	0	Россия	Г2
№7	Лабораторный	10,0	Россия	Г2
№8	Лабораторный	15,0	Россия	Г2
№9	Лабораторный	0	Россия	СГБ
№10	Лабораторный	10,0	Россия	СГБ
№11	Лабораторный	15,0	Россия	СГБ
№12	Лабораторный	0	Россия	СБ
№13	Лабораторный	10,0	Россия	СБ
№14	Лабораторный	15,0	Россия	СБ
Пром-1	Промышленный	-	Великобритания	Нефтяное сырье
Пром-2	Промышленный	-	Великобритания	Нефтяное сырье
Пром-3	Промышленный	-	Япония	Нефтяное сырье
Пром-4	Промышленный	-	Китай	Нефтяное сырье
Пром-5	Промышленный	-	Япония	Угольное сырье
Пром-6	Промышленный	-	Япония	Угольное сырье
Пром-7	Промышленный	-	Россия	Нефтяное сырье

2.1.4 Углеродистые обожжённые электроды

В ходе проведенного исследования из лабораторных образцов прокаленных игольчатых коксов, полученных из декантированного тяжелого газойля каталитического крекинга (Г1) с различными концентрациями полистирола сформованы электроды с использованием в качестве связующего среднетемпературного каменноугольного пека (ГОСТ 1038-75). Аналогичным способом сформованы электроды с использованием промышленных образцов прокаленного игольчатого кокса, имеющие наивысшие показатели качества (Пром-1 и Пром-2). Номенклатура образцов сформованных электродов представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Номенклатура сформованных образцов электродов

Маркировка	Сырье
Э1-0%	Композит кокса №1 и среднетемпературного каменноугольного пека
Э3-5%	Композит кокса №3 и среднетемпературного каменноугольного пека
Э4-10%	Композит кокса №4 и среднетемпературного каменноугольного пека
Э5-15%	Композит кокса №5 и среднетемпературного каменноугольного пека
ЭПром-1	Композит кокса Пром-1 и среднетемпературного каменноугольного пека
ЭПром-2	Композит кокса Пром-2 и среднетемпературного каменноугольного пека

2.2 Методы получения игольчатого кокса и углеродистых электродов

2.2.1 Метод замедленного коксования базового и полимер-модифицированного сырья

Определение влияние технологических параметров на промышленной установке замедленного коксования является трудной задачей поскольку необходимо оперировать высоким значениями температур, а также давлением, варьируя их, в определенном интервале. Для решения поставленной задачи проводились опытные пробеги на лабораторной установке замедленного коксования «УЗК-1», изготовленной в Санкт-Петербургском горном университете, с применением различного вида сырья.

Исследования влияния технологических параметров процесса замедленного коксования на выход продуктов, проводилось с использованием метода воспроизведения режима процесса на лабораторной установке периодического действия. Метод предусматривает применение в качестве сырья: нефти, тяжелых нефтяных остатков, а также высокоароматизированного нефтепродуктов с температурой кипения выше 350 °С. Установка рассчитана для нагрева сырья до температуры не более 560 °С при давлении до 1 МПа. На рисунке 2.1 представлена 3D модель установки коксования «УЗК-1» [25].



Рисунок 2.1 – 3D модель лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1»: 1 – реакторный блок; 2 – охлаждающий блок; 3 – блок продуктов; 4 – блок электронного управления [25]

Принципиальная технологическая схема лабораторной установки «УЗК-1» представлена на рисунке 2.2.

В реактор коксования загружали сырье в количестве 250 г (что составляло $2/3$ объема реактора для предотвращения переброса коксующейся массы). После этого герметично закрывали фланец с использованием паранитовой прокладки и проводили опрессовку реактора азотом. Две термопары помещали в аксиально расположенный во фланце реактора специальный карман, таким образом, чтобы первая фиксировала температуру низа, а вторая – верха. Давление фиксировали манометром. Для осуществления нагрева, реактор коксования помещался в цилиндрический корпус, снабженный тремя нагревательными элементами. Игольчатый клапан вывода газо-жидкостной продуктовой смеси, расположенный в основании теплообменника типа «труба-в-трубе», использовали для создания заданного давления в зоне реакции. После теплообменника последовательно соединяли коническую термостойкую колбу объемом 0,5 л. Отвод газа из приемника дистиллятов осуществляли по шлангу в вытяжную систему.

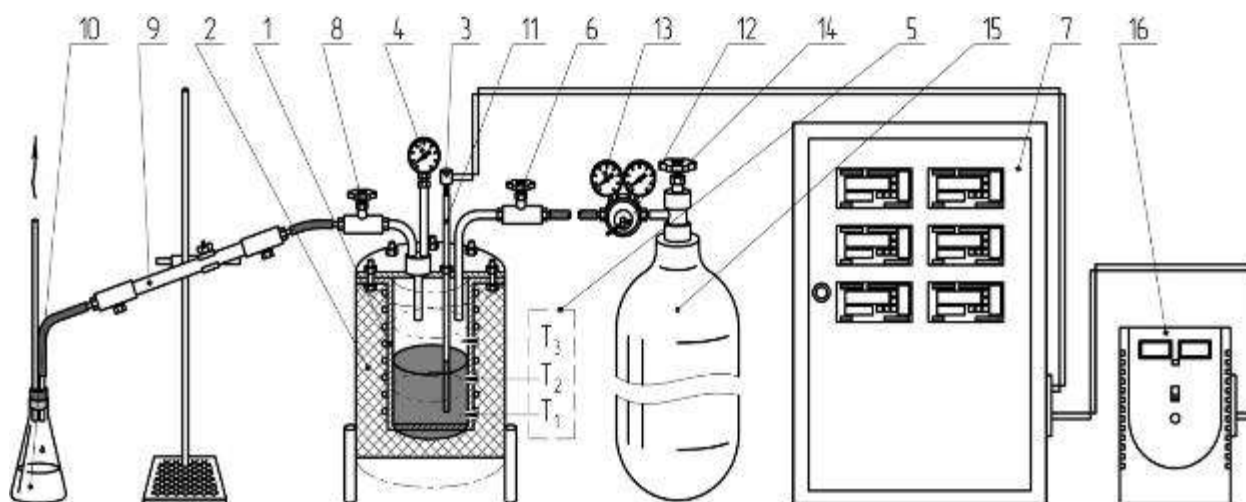


Рисунок 2.2 – Принципиальная технологическая схема лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1»: 1 – реактор коксования; 2 – теплоизоляция; 3 – термопары верха и низа слоя реактора; 4 – манометр реактора; 5 – три нагревательные зоны; 6 – игольчатый вентиль опрессовки; 7 – электрический блок управления; 8 – игольчатый вентиль реактора; 9 – водяной теплообменник типа «труба-в-трубе»; 10 – приемник дистиллята; 11 – карман под термопары; 12 – редуктор азота; 13 – манометр опрессовки; 14 – вентиль опрессовки; 15 – баллон с азотом для продувки и опрессовки; 16 – стабилизатор напряжения [75].

После сбора установки начинали нагрев. Процесс коксования проводили при температуре коксующегося слоя 495-505 °С и избыточном давлении 0,35 МПа. По достижению заданного по эксперименту давления постепенно стравливали образующуюся в ходе коксования газо-жидкостную продуктовую смесь, до постоянного значения давления в реакторе.

После достижения заданной экспериментом температуры, систему выдерживали в изотермическом режиме в течение 60 минут, затем отключали нагрев, постепенно стравливали давление и охлаждали реактор.

2.2.2 Метод прокалики сырого игольчатого кокса

Для увеличения степени графитизации и достижения необходимых эксплуатационных характеристик полученных сырых образцов игольчатого кокса проведена их дальнейшая высокотемпературная прокалика.

Прокалика образцов проводилась в муфельной печи, в камеру которой обеспечивалась подача инертного газа – азота с расходом 1 мл/с для дополнительного обеспечения отсутствия окислительной среды и уменьшения доли сгорающего кокса. Образцы загружались в муфельную печь в закрытых тиглях (рисунок 2.3).

Прокалика образцов проводилась при температуре 1250 °С, изотермическая выдержка при данной температуре составляла 60 мин.



Рисунок 2.3 – Прокалка лабораторных образцов игольчатого кокса

2.2.3 Метод получения углеграфитового электрода

Получение углеграфитовой продукции из лабораторных образцов игольчатых коксов осуществлялось путем смешения исходного прокаленного игольчатого кокса с различной долей среднетемпературного пека. Количество добавляемого пека варьировалось от 12 до 14 % масс., для подбора оптимальной доли связующего компонента.

Смешение игольчатого кокса со среднетемпературным пеком осуществлялось при повышенной температуре и перемешивании, для обеспечения эффективного распределения связующего по объему коксовой шихты и заполнения пор и включало следующие стадии (рисунок 2.4):

- 1) Смешение игольчатого кокса со среднетемпературным пеком, при этом использовались две фракции игольчатого кокса менее 0,5 мм – 50 % и фракция 0,5-1 мм – 50 %;
- 2) Нагрев полученной смеси до температуры 125 °С при постоянном перемешивании;
- 3) Перемешивание игольчатого кокса с пеком в течение 40 мин при температуре 125 °С;
- 4) Прессование полученной композитной смеси при температуре 125 °С в течение 10 минут давлением 300 кгс/см²;

5) Выпрессовка заготовок средним размером таблетки диаметром $D=3,2$ см и высотой $H=6,2$ см.



Рисунок 2.4 – Приготовление композита для формовки электрода

Полученные заготовки в дальнейшем подвергались высокотемпературному обжигу в слое кокса, для создания восстановительной среды и снижения выгорания обжигаемого электрода. При этом обжиг проводился по схеме, представленной на рисунке 2.5, максимальная температура обжига составила $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при общем времени обжига 540 минут, изотермическую выдержку проводили при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 240 мин.

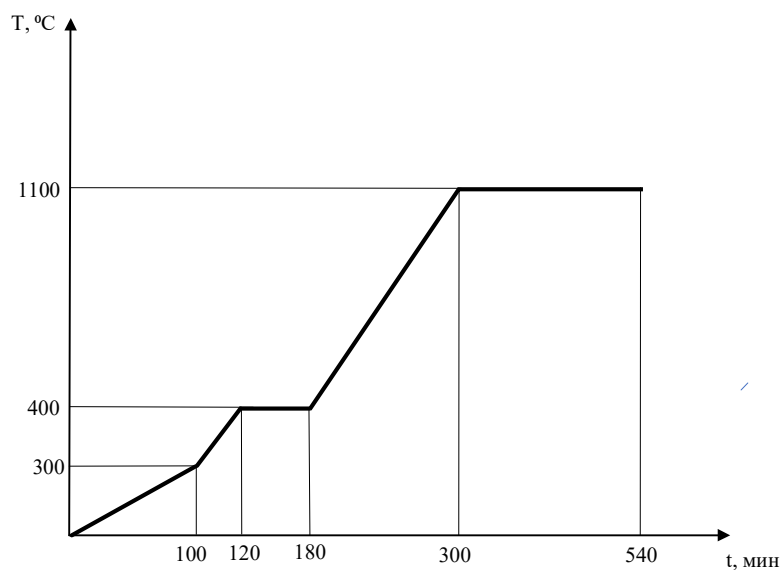



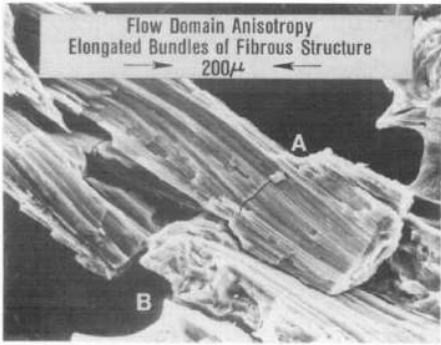
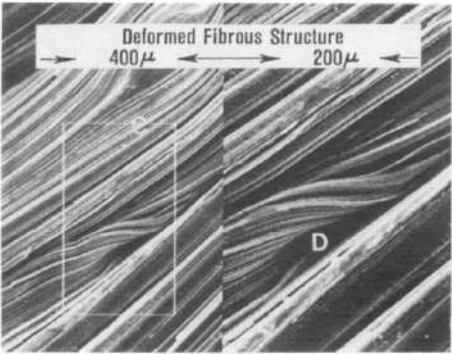
Рисунок 2.5 – Схема обжига углеграфитовых композитов на основе игольчатого кокса

2.3 Спектральные методы исследования состава и структуры игольчатого кокса

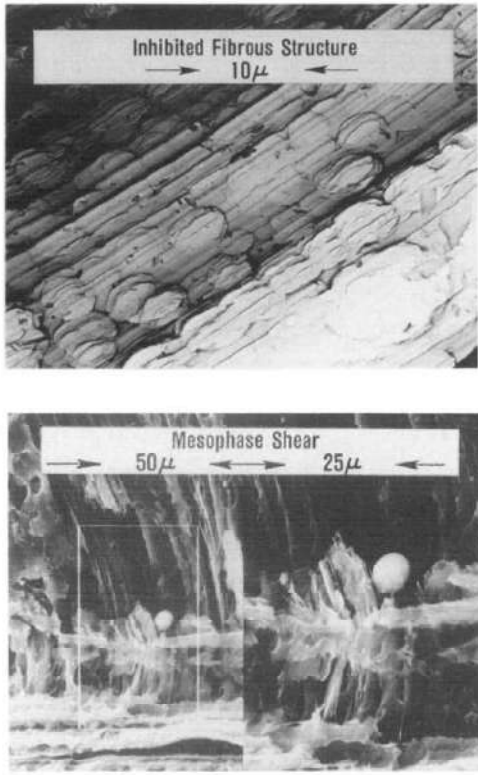
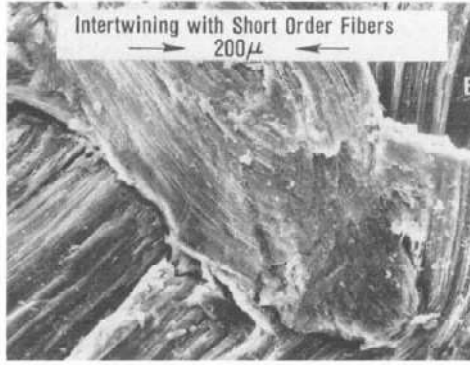

2.3.1 Оценка морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии

Структура прокаленного игольчатого кокса была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на Tescan Vega 3 LMH. Электронно-микроскопическое изображение частиц образца получали во вторичных электронах (SE) в режиме сканирования Resolution, в поле обзора 16 и 66 мкм. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток эмиссии – 120 мкА. Идентификация и описание исследуемых образцов было выполнено в соответствии с номенклатурой, приведенной в работе (таблица 2.4) [145]. Образцы измельчались в агатовой ступке и наносились на углеродный скотч, образец исследовался в 40 точках.

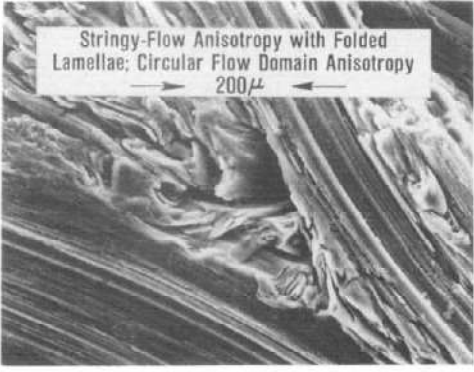
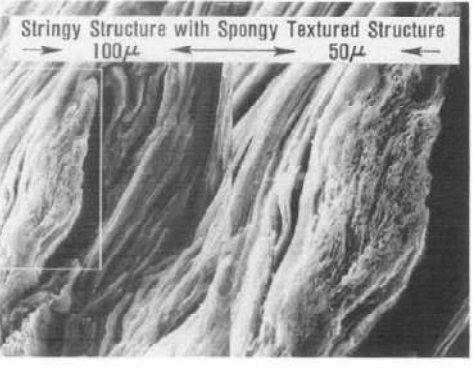
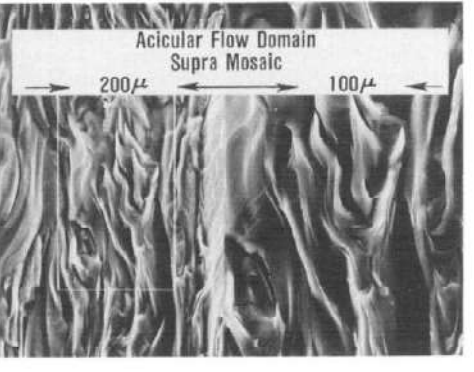
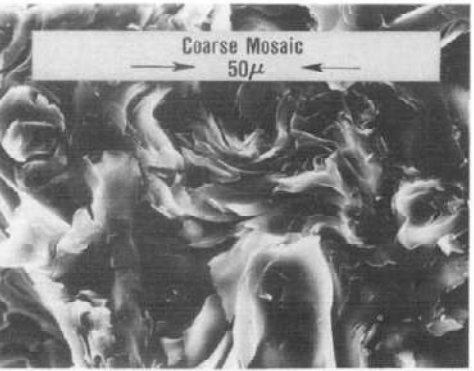
Таблица 2.4 – Описанная по СЭМ номенклатура морфологии нефтяных коксов [145]

Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
Непрерывная складчатая пластинчатая анизотропия (Continuous folded lamelliform anisotropy)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 200 мкм	
Волокнисто-поточная анизотропия доменов (Fibrous-flow domain anisotropy)		
Удлиненные пучки доменов (Elongated bundles of domains)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм; небольшое разделение между волокнами или оно отсутствует	
Деформированная удлиненная структура (Deformed fibrous structure)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; небольшое разделение между волокнами	

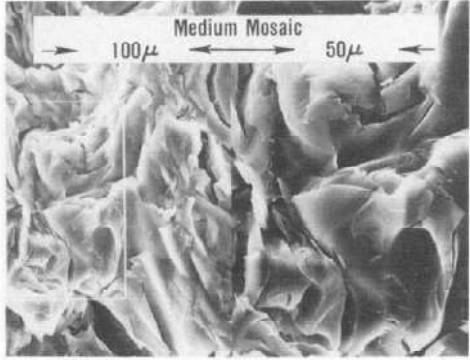


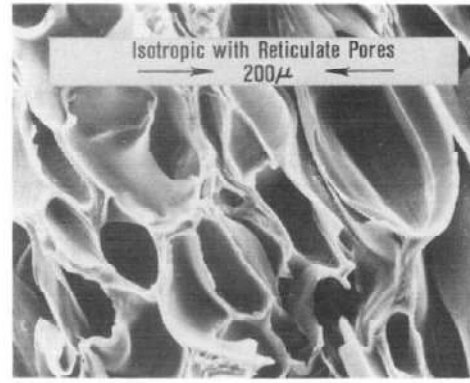
Продолжение таблицы 2.4

Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
<p>Ограниченная мезофаза и скол мезофазы (Inhibited mesophase and mesophase shear)</p>	<p>Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; значительное расстояние между волокнами</p>	 <p>The first micrograph shows a fibrous structure with a scale bar of 10 μm. The second micrograph shows mesophase shear with scale bars of 50 μm and 25 μm.</p>
<p>Переплетение (Intertwining)</p>	<p>Длина 200-300 мкм; Диаметр >60-160 мкм; продольное ограничение</p>	 <p>The micrograph shows intertwined fibers with a scale bar of 200 μm.</p>
Струнно-круговая поточная доменная анизотропия (Stringy-circular flow domain anisotropy)		
<p>Удлиненные пучки ламелей, разделенных трубками (Elongated bundles of lamellae separated tubes)</p>	<p>Длина 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм</p>	 <p>The micrograph shows stringy-flow anisotropy with folded lamellae and circular flow domain anisotropy, with scale bars of 200 μm and 100 μm.</p>

Продолжение таблицы 2.4

Номенклатура	Характеристика		Микрофотографии
Средняя круговая поточная анизотропия доменов (Medium circular flow domain anisotropy)	уменьшается с удлинением; некоторое разделение между волокнами / трубками		 <p>Stringy-Flow Anisotropy with Folded Lamellae; Circular Flow Domain Anisotropy 200μ</p>
Губчатая текстура (Spongy textured)	области высокой пористости в грубой волокнистой структуре		 <p>Stringy Structure with Spongy Textured Structure 100μ</p>
Иглообразная поточная доменная анизотропия или сверхмозаика (Acicular-flow domain anisotropy or supra-mosaics)	Длина > 300 мкм; Диаметр 100 мкм; хорошо сформирован, нет пор между ламелями		 <p>Acicular Flow Domain Supra Mosaic 200μ</p>
Мозаика (Mosaics)			
Крупнозернистая (Coarse grained)	Диаметр 50-100 мкм	ограничение в порядке убывания между фазами становится более очевидным с уменьшением размера	 <p>Coarse Mosaic 50μ</p>

Продолжение таблицы 2.4

Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
Среднезернистая (Medium grained)	Диаметр 25-50 мкм	
Мелкозернистая (Fine grained)	Диаметр 5-25 мкм	
Очень мелкозернистая (Very fine grained)	Диаметр <5 мкм	
Изотропная (Isotropic)	$d < 1$ мкм; небольшая, если есть, упорядоченность; практически нет оптической активности	

Представленная номенклатура, определенная по методу сканирующей электронной микроскопии, характеризует различные структуры нефтяных коксов и находит широкое

применение, из-за корреляции между структурой коксов и промышленными эксплуатационными характеристиками графитированных электродов. Также по данной номенклатуре возможно описывать и ранжировать промышленные нефтяные коксы.

2.3.2 Оценка микроструктуры методом оптической микроскопии в отраженном плоскополяризованном свете

Оценку микроструктуры полученных прокаленных образцов игольчатого кокса проводили согласно ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» на приборе m-Vizio-MET-222. Из материала фракцией 2-4 мм и массой 6-8 г изготавливали аншлифы (с добавлением эпоксидной смолы), полученные аншлифы шлифовали и с помощью микровизора в отраженном плоскополяризованном свете при увеличении 90^{\times} - 100^{\times} проводили оценку микроструктуры.

Баллы микроструктуры в соответствии с ГОСТ 26132-84:

- 1 – Изотропная (точечная);
- 2 – Весьма мелковолоконистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами;
- 3 – Мелковолокнистая;
- 4 – Средневолоконистая;
- 5 – Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов;
- 6 – Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически;
- 7 – Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон
- 8 – Среднеигольчатая с большим размером волокон;
- 9 – Крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм;
- 10 – Крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм.

2.3.3 Определение параметров кристаллической решетки методом порошковой рентгеновской дифрактографии

Рентгеноструктурный анализ прокаленных образцов нефтяных игольчатых коксов проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Cu K_{α} -излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре по методу поликристалла. Рентгенограммы снимали при большом времени накопления (2 с) и шаге сканирования $0,02^{\circ}$. Полученные пики (рефлексы) прокаленных нефтяных игольчатых коксов с максимумом на удвоенных углах дифракции Брэгга 2θ характеризуют определенные структурные составляющие.

Полученные рефлексы углеродных материалов с максимумами на удвоенных углах дифракции Брэгга (2θ) характеризуют определенные структурные составляющие образцов.

Для подробной оценки тонкой структуры прокаленных нефтяных игольчатых коксов рентгеноструктурным методом в данной работе были использованы межплоскостные расстояния по величине дифракционных максимумов (002) и (100), а также размеры области когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов L_c) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев L_a). Для определения межплоскостного расстояния (d_{002} и d_{100}) в Å полученных сырых и прокаленных образцов нефтяного кокса расчет проводили согласно уравнению 2.1 Вульфа-Брэгга [44, 166]:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (2.1)$$

где $\lambda = 1,5406$ – длина волны рентгеновского излучения для $\text{CuK}\alpha$, Å;

θ – угол дифракции Брэгга, рад.

Средний линейный размер кристаллитов L_c и L_a определяли в Å по уравнениям 2.2 Шерера [154] и Уоррена [165]:

$$L_c = 0,89\lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002} \text{ и } L_a = 1,84\lambda / \beta_{100} \cos \theta_{100}, \quad (2.2)$$

где 0,89 – постоянная Шерера, которая для коксов условно установлена одинаковой для единообразия в опубликованных результатах;

1,84 – коэффициент, выведенный Уорреном для двумерного размера частиц;

β – ширина дифракционной линии на половине высоты максимума (в рад) за вычетом аппаратной ширины пика $b = 0,14^\circ$.

2.3.4 Определение элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа

Экспериментальную часть по количественному определению серы и микроэлементов в образцах нефтяного кокса проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 Shimadzu. Аппарат оснащен рентгеновской трубкой с анодом из Rh мощностью 3,6 кВт [63, 64]. Анализ проводили без предварительного озоления образцов с применением классического метода добавок (добавляли Ca в форме CaCl_2). Ток катода – 90 мА, напряжение на трубке – 40 кВ. Расчеты производились по методу фундаментальных параметров с применением стандартного алгоритма учета влияния углеродной матрицы образца на поглощение рентгеновского излучения. Навеска массой около 0.5-1 г.

Использовался способ калибровки детектора по одному элементу, суть которого заключается в следующем [97, 143]:

1) К навеске кокса добавляли 1 мл раствора CaCl_2 в изопропанол (концентрация 2 мг Ca на 1 мл изопропанола) и высушивали при 120°C .

Каждый образец снимался дважды. Первый раз без добавки, второй раз с добавкой. При этом в обоих случаях содержание углерода постулировалось одинаковым и принималось

равным 98 % масс. Остальные 2 % масс. распределялись по стандартному алгоритму по методу полуколичественного анализа между обнаруженными элементами.

2) Затем вычислялись два соотношения $A = \% Ca / \% S$ в исходном образце и $B = \% Ca / \% S$ в образце с добавкой кальция. Естественно, что B всегда больше A ибо серу не добавляли.

Составлялось уравнение вида $(D+A \cdot X \cdot M)/(X \cdot M) = B$, здесь D - масса добавки кальция (2 мг), M - масса образца (100 мг) и X - истинная массовая доля серы в образце (она неизвестна).

3) Решая уравнение относительно X , получаем: $X = D / (M \cdot (B - A))$ - истинную массовую долю серы (%): серы = 100 X . Количественное содержание остальных элементов рассчитываем по пропорции из данных для образца без добавки. То есть считаем, что если содержание кальция в результатах анализа образца без добавки в 10 раз меньше, чем серы, то и его истинное содержание в 10 раз меньше, чем X .

4) Если сумма всех примесей отличается от 2 % более чем на 10 % (то есть более 2.2 или меньше 0.18 %) то в содержание углерода в образце вносили поправку. Ну то есть если сумма всех элементов получается равной 3 %, то расчеты повторяют с самого начала при % C=97. Процедура сходится. Обычно нужно 3-4 итерации.

5) Данный метод проверялся путем анализа искусственных углеродных смесей и сравнивался с классическим методом калибровочных кривых. Он всегда оказывался намного лучше, поскольку отношения концентраций подвержены меньшим вариациям, чем сами концентрации. Аналогичный прием широко используется в количественном газохроматографическом анализе.

2.3.5 Определение степени графитированности методом спектроскопии комбинированного рассеяния

Анализ Рамановской спектроскопии образцов игольчатых коксов проводили на Renishaw inVia Raman Microscope с длиной волны возбуждающего света 780 нм и применением 50 кратного объектива; время накопления спектра составляло 10 с, а каждый образец снимали 5 раз. Полученные спектры комбинированного рассеяния (КР-спектры) нормализовали (на 100 ед.) и раскладывали на пять пиков (D1, D2, D3, D4, G) методом преобразования Лоренца (уравнение 2.3):

$$L(x) = \frac{A}{1 + \left(\frac{x-x_0}{w/2}\right)^2}, \quad (2.3)$$

где w – ширина пика;

A – высота пика;

x_0 – положение максимума пика.

Каждый пик соответствует определенной структурной составляющей углеродного материала (рисунок 2.6).

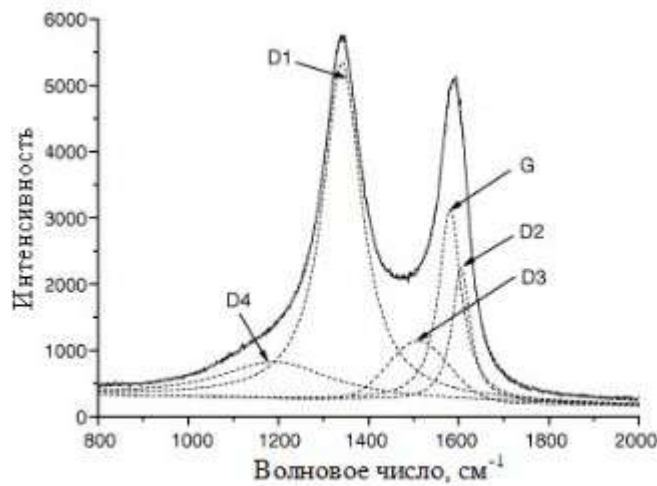


Рисунок 2.6 – Разложение КР-спектра углеродного материала: G – идеальная графитовая решетка, D1 – неупорядоченная графитовая решетка (края графенового слоя), D2 – неупорядоченная графитовая решетка (поверхностные слои графена), D3 – аморфный углерод (Лоренцевская форма линии) [55], D4 – неупорядоченная графитовая решетка [147].

Полученные в результате разложения по Лоренцу КР-спектры для определения оптимальных параметров разложения обрабатывали по алгоритму Левенберга-Марквардта с использованием библиотеки LMFIT на языке программирования Python [136]. Коррекцию базовой линии производили при помощи линейной функции. Всего в оптимизации участвовало 17 независимых параметров: 15 для пиков, описываемых функциями Лоренца, и 2 для коррекции базовой линии. Суммарный спектр представлен выражением 2.4:

$$f(x) = \sum_{i=1}^5 L_i(x) + slope \cdot x + offset, \quad (2.4)$$

где $L_i(x)$ – функция Лоренца, соответствующая i -му пику;

$slope$ – угловой коэффициент прямой коррекции базовой линии;

$offset$ – смещение прямой коррекции базовой линии.

В качестве начального приближения для положения максимумов (x_0) пиков G, D1, D2, D3, D4 использовали значения 1583, 1313, 1608, 1498, 1153. Для начальных приближений ширины и высоты пиков во всех случаях использовалось значение 50. Начальное приближение для параметров $slope$ и $offset$ составляло соответственно 0 и 50. Для всех параметров граничные условия не использовались. В ходе разложения КР-спектров наилучший результат приближения для всех кривых был достигнут при использовании функции Лоренца, а значение распределения χ^2 было менее 2, что удовлетворяет требуемому интервалу значений от 1 до 3 [55].

На основании результатов интегрирования полученных пиков (D1, D2, D3, D4, G) рассчитаны их площади и выполнена полуколичественная оценка доли каждой фазы в образцах исследуемых прокаленных игольчатых коксов [76].

2.4 Дилатометрический и термический анализ прокаленных игольчатых коксов и обожжённых электродов

2.4.1 Дилатометрический анализ прокаленных игольчатых коксов

Определение коэффициента линейного термического расширения образцов игольчатого кокса осуществлялось на дилатометре Netzsch DIL 402 C при температуре от 40 до 500 °C и скорости нагрева 5 °C/мин. с продувкой через пространство печи потока воздуха расходом 50 мл/мин. Дилатометрия и комплексный термический анализ широко используются для описания изменений физико-химических свойств материалов в процессах переработки углеродных и минеральных ресурсов.

Для дилатометрического исследования образцов была использована специальная оснастка для измерений свойств углеродных порошков, представляющая собой алундовый цилиндр с внешним диаметром 12 мм и длиной 22 мм, внутренний сквозной канал имел диаметр порядка 6 мм. Исследуемый порошок помещался во внутренний канал и с обеих сторон запирался двумя алундовыми поршнями, свободные концы которых выходили за линейный размер цилиндра. Данная конструкция представляла собой пресс-форму, в которой находился углеродный порошок, который мог свободно расширяться при нагревании, а при этом можно было оценивать изменения линейных размеров порошкообразной пробы. В качестве эталона был использован фирменный сертифицированный стандартный образец алунда в виде диска толщиной 1,01 мм и диаметром 5,00 мм [75].

Навески исследуемых порошков массой около 40 мг помещались в изготовленную пресс-форму, подпрессовывались с усилием около 0,04 кг/мм², потом с помощью микрометра оценивались толщины «измеряемых порошков» при 20 °C с точностью до ± 0,002 мм. Собранный таким образом контейнер с образцом помещался в держатель дилатометра Netzsch DIL 402 C.

Дилатометрические испытания проводились в алундовом контейнере с толщинами порошков от 0,98 до 1,03 мм. Датчик изменения линейных размеров образца прижимался к нему с усилием 30 сН. Точность измерений линейных размеров толщины таблетки составляла ± 0,125 нм. Для каждого образца были зафиксированы значения коэффициента линейного термического расширения при температурах 40, 200, 300, 400 и 500 °C [75].

2.4.2 Дилатометрический анализ обожжённых электродов

Образцы представляли собой цилиндры, вырезанные из электродов, диаметром около 5,0-5,2 мм и высотой от 5,30 до 5,51 мм. Целью дилатометрических исследований было оценить поведение этих материалов при нагревании в интервале от 40 до 500 °C и определить коэффициенты термического линейного расширения (КТЛР).

Поскольку, исследуемые материалы могли при нагревании до 500 °С начать окисляться кислородом воздуха, то для их исследования была использована специальная оснастка для измерений свойств порошкообразных материалов, аналогичная используемой при дилатометрическом исследовании игольчатых коксов. В качестве эталона был использован стандартный образец алунда в виде цилиндра высотой 5,511 мм и диаметром 5,2 мм. Размеры эталона и образцов оценивались с помощью микрометра при 20 °С с точностью до $\pm 0,002$ мм.

Для проведения дилатометрических измерений исследуемый образец помещался в алундовую пресс-форму между двумя алундовыми поршнями, затем собранный таким образом контейнер с образцом помещался в держатель дилатометра DIL 402 С фирмы Netzsch.

Датчик изменения линейных размеров образца прижимался к выступающим за линейные размеры пресс-формы алундовым поршням с усилием 30 сН и обеспечивал прямые измерения линейного размера образца в течение всего опыта, при скорости подъема температуры 5 °С в минуту. Точность измерений линейных размеров толщины таблетки составляла $\pm 0,125$ нм, в ходе нагрева записывалась кривая изменения dL/L_0 .

Ход кривых dL/L_0 показал для каждого образца свою динамику изменений линейных размеров, что, вероятнее всего, связано с присутствием различных количеств связующего полимера.

2.4.3 Определение механической прочности электродов

Метод заключается в определении предельной фиксируемой нагрузки, которую прилагают при давлении на электрод, при которой он теряет свою целостность (разрушается). Измерению подлежат электроды цилиндрической формы предпочтительно с диаметром от 4 до 6 мм. Нагрузка может прилагаться как на боковую поверхность, т.е. по образующей цилиндра, так и на торцевую.

Механическую прочность определяли при раскалывании электрода с приложением нагрузки на образующую цилиндра.

Значения прочности вычисляли по формуле 2.5:

$$P = \frac{F}{S}, \quad (2.5)$$

где P – прочность гранулы, Н/см²;

F – предельная нагрузка, при которой происходит разрушение гранулы, Н;

S – площадь сечения гранулы, см².

Конечное значение записывали как среднюю арифметическую величину значений 2.6, полученных при раздавливании двух электродов.

$$P_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}, \quad (2.6)$$

где P_{cp} – средняя прочность электрода, Н/см²;

$\sum_{i=1}^n P_i$ – сумма значений прочности

n – количество образцов, взятых для испытания.

2.5 Методы исследования свойств углеводородного сырья

2.5.1 Исследование углеводородного состава сырья комбинированием методов газовой хромато-масс-спектрометрии и SARA-анализа

Сущность комбинированного метода заключается в идентификации групповых компонентов в зависимости от растворимости в различных видах органических растворителей [135]. Различают три основных фракции выделяемых различными растворителями [139, 157, 169]:

- γ -фракцию (HS) – мальтены; для выделения используют низкомолекулярные алканы, такие как гептан, гексан, петролейный эфир и др.;
- β -фракцию (HI-TS) – асфальтены; для выделения используют ароматические растворители (бензол, толуол);
- α -фракцию (HI-TI), которая состоит из: карбоидов (α_1 -фракция - QI) – сшитые трехмерные полимеры нерастворимы в известных органических растворителях, и карбенов (α_2 -фракция - QS) труднорастворимые линейные полимеры, где в качестве мономеров выступают асфальтеновые молекулы.

Для выделения γ -фракции из сырья коксования использовали 40 г гептана в соотношении к 1 г сырья, после чего через сутки ее отфильтровывали от α - и β -фракции и подвергали разделению на колонке (высотой 1 м) с силикагелем с последующим растворением отдельных углеводородных групп различными растворителями – гексаном, бензолом и смесью бензола и этанола. Выбор растворителей осуществляется таким образом, чтобы их растворяющая способность для различных классов углеводородов существенно отличалась. Полученные смеси собирали в пробирки и определяли значение показателя преломления в каждой пробирке, по которым строится графическая зависимость, например как представленная на рисунке 2.7 [24].

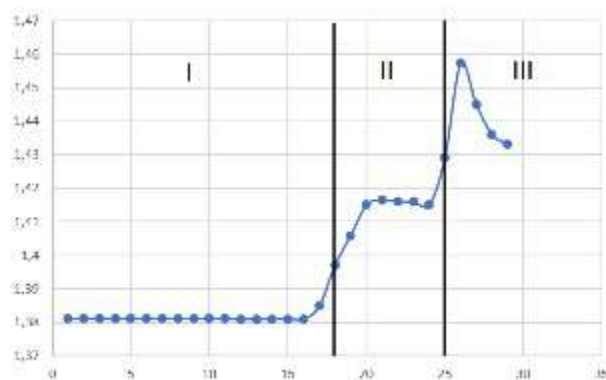


Рисунок 2.7 – Обработка результатов SARA-анализа: I – парафино-нафтеновая фракция, II – ароматическая фракция, III – смолистые соединения

Хроматографический анализ углеводородного состава полученных фракций выполняли на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC-QP2010SE, оборудованном колонкой RTX-5MS (30m x 0.25mm x 0.25 μ m). Для ввода пробы использовали split и splitless режимы, в случае split режима сброс равнялся 20:1, а в splitless режиме время до включения сброса равнялось 60 с. Программа термостата состояла из начальной изотермы 50 °C (в течении 10 минут), затем температуру повышали до 290°C со скоростью 10 °C/мин и выдерживали в течении 10 минут. Температура ионного источника масс-детектора равнялась 200 °C, температура интерфейса 290 °C. Диапазон сканирования масс был выбран 45-500 m/z с длительностью съемки 0,3 с [61, 62].

Определение группового химического состава осуществлялось в соответствии с комплексной схемой, приведенной на рисунке 2.8 [135].

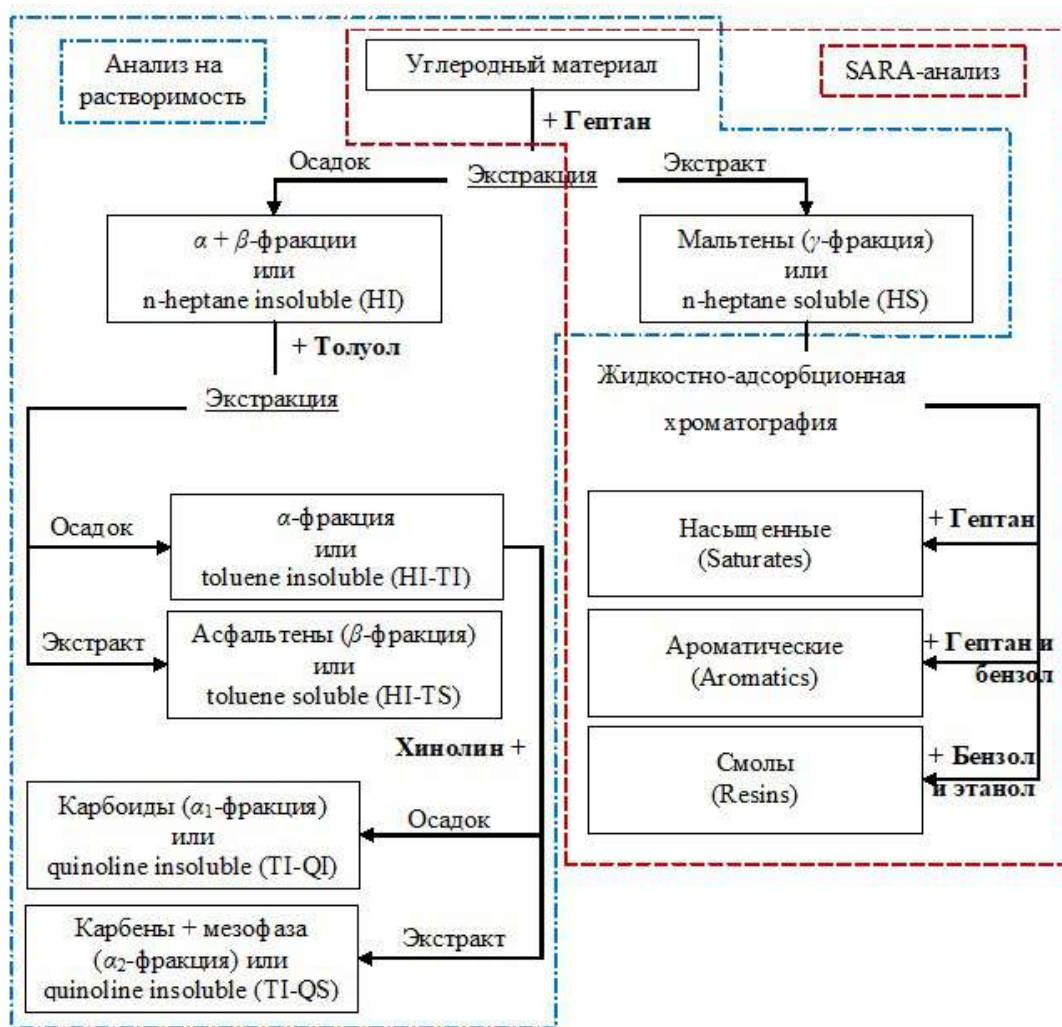


Рисунок 2.8 – Блок-схема комплексного анализа группового химического состава по растворимости и методом SARA [16, 148, 159]

2.5.2 Исследование физико-химических свойств углеводородного сырья

Содержания серы

Анализ содержания общей серы в диапазоне от 0,0150 до 5,0000 % масс. в нефтяных фракциях производится по ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294) производится с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора массовой доли серы СПЕКТРОСКАН S (рисунок 2.9).

Сущность метода состоит в том, что образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Для проведения анализа необходимо ввести номер пробы, залить анализируемый образец в две кюветы анализатора СПЕКТРОСКАН S, которые последовательно помещают в СПЕКТРОСКАН S и анализируют. Затем анализатор автоматически рассчитывает разность между двумя определениями и среднее значение массовой доли серы.



Рисунок 2.9 – Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор массовой доли серы
СПЕКТРОСКАН S

Фракционный состав нефтяных фракции при атмосферном давлении

Для проведения испытаний по определению фракционного состава нефтяных фракций ГОСТ ISO 3405-2013 (ISO 3405:2011) используется АРН-ЛАБ-03 (рисунок 2.10), который предназначен для ручной разгонки нефтепродуктов с температурами начала кипения не ниже 0 °С и конца кипения не выше 400 °С.



Рисунок 2.10 – Аппарат для разгонки нефтепродуктов APH-ЛАБ-03

Плотность

Определение плотности нефтяных фракций производится в соответствии с ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» с применением ареометров.

Данный метод заключается в том, что испытуемый образец помещают в цилиндр той же температуры, что и образец (с погрешностью не более 0,2 °С). Не допуская смачивания верхней части стержня чистого и сухого ареометра его медленно опускают, держа за верхний конец, в цилиндр с пробой образца. После прекращения колебаний ареометра в цилиндре, по верхнему краю мениска отсчитывают плотность нефтепродукта при температуре испытания. Испытание проводят два раза, если расхождение удовлетворяет требованиям, то значение записывают.

Динамическая вязкость по Брукфильду

Динамическая вязкость по Брукфильду предназначена для испытания высоковязких материалов, в том числе суспензий, эмульсий и полимеров [34, 35, 160]. Определение динамической вязкости осуществлялось на вискозиметре Брукфильда DV2TLV с применением шпинделей для различных диапазонов вязкости.

Зольность

Зольность образцов нефтепродуктов приделалась по ГОСТ 1461-75 с постепенным нагреванием до (775 ± 25) °С и выдерживают при этой температуре до полного озоления остатка.

2.6 Физико-химические методы исследования свойств прокаленного игольчатого кокса

Влажность аналитической пробы

Определение влажности аналитической пробы осуществляется согласно ГОСТ 27589-91 «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе» (ISO 687-74) и ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007).

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

Перед проведением испытания используемые бюксы или тигли с крышками должны быть вымыты, пронумерованы, высушены до постоянной массы при температуре $(105 \div 110) ^\circ\text{C}$ или $(190 \div 210) ^\circ\text{C}$ и взвешены. Подготовленные бюксы или тигли должны храниться в эксикаторе.

Взвешивают чистый сухой тигель с крышкой. Добавляют $(1 \div 2)$ г пробы углеродного материала и взвешивают повторно. Помещают крышку в эксикатор, а тигель с пробой в разогретый до температуры $(105 \div 110) ^\circ\text{C}$ или $(190 \div 210) ^\circ\text{C}$ сушильный шкаф.

Продолжительность основного периода сушки составляет не менее 60 мин для всех видов углеродного материала. Во время высушивания пробы дверцу сушильного шкафа не открывают. Началом сушки считают момент, когда температура в сушильном шкафу, понизившаяся при установке тиглей с навесками, снова поднимется до температуры $(105 \div 110) ^\circ\text{C}$ или $(190 \div 210) ^\circ\text{C}$. После окончания сушки тигли закрывают крышками (внутри сушильной камеры), вынимают их из сушильного шкафа, охлаждают на металлической пластине в течение $(3 \div 5)$ мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Сушку считают оконченной, а массу пробы постоянной, если потеря массы пробы между двумя контрольными высушиваниями не превысит 0,001 г (контрольные высушивания пробы проводят в течение 30 мин).

Влажность аналитической пробы углеродного материала (W^a) в процентах вычисляют по формуле (2.7):

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

где m_1 – масса пустого тигля с крышкой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой и пробой до сушки, г;

m_3 – масса тигля с крышкой и пробой после сушки, г.

Выход летучих веществ

Определение выхода летучих веществ осуществляется согласно ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ Р 55660 «Топливо твердое минеральное».

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

Перед проведением испытания используемые тигли с крышками должны быть вымыты, пронумерованы, прокалены до постоянной массы при температуре $(850 \pm 10) ^\circ\text{C}$ и взвешены.

Аналитическую пробу углеродного материала тщательно перемешивают и отбирают ($1 \pm 0,01$) г, помещают в предварительно прокаленные и взвешенные тигли, взвешивают, затем закрывают крышкой и снова взвешивают.

Закрытые тигли с пробой помещают в печь, нагретую до температуры (850 ± 10) °С и выдерживают в печи в течение 7 минут с момента установки. По истечении 7 минут тигли вынимают щипцами, охлаждают на воздухе не менее 5 минут, затем переносят в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

При проведении выхода летучих веществ необходимо параллельно определять влажность аналитической пробы.

Выход летучих веществ углеродного материала (V) в процентах вычисляют по формуле (2.8):

$$V^a = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a, \quad (2.8)$$

где m_1 - масса пустого тигля с крышкой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой и навеской пробы до испытания, г;

m_3 – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г.;

W^a – влажность аналитической пробы, %.

Плотность действительная

Определение плотности (действительной) осуществляется согласно ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ 10220-82 «Кокс каменноугольный. Методы определения плотности и пористости».

Отбирают ($4 \div 5$) г анализируемой пробы (для пикнометра 50 см^3) или 2 г (для пикнометра ($20 \div 25$) см^3). Взвешивают пустой пикнометр с крышкой и без, затем загружают пробу и взвешивают с крышкой и без. Пикнометр с пробой заполняют на 1/3 объема этиловым спиртом, перемешивают (обязательно тщательно смывают частички материала со стенок пикнометра).

Пикнометр помещают в водяную баню и нагревают в течение 5 минут после начала кипения спирта, следя за тем, чтобы не было выбросов спирта и пробы. После удаления воздуха пикнометр охлаждают в сосуде с холодной водой, после чего доливают этиловый спирт до метки и помещают в термостат, поддерживающий температуру ($20 \pm 0,1$) °С и термостатируют не менее 15 минут. Затем пикнометры вынимают, вытирают, доливают до метки спирт и взвешивают.

Действительная плотность материала (d_c^d) в $\text{г}/\text{см}^3$ вычисляют по формуле (2.9):

$$d_c^d = \frac{(m_3 - m_W) \cdot n}{V_1 n - (m_W + m_m)^2}, \quad (2.9)$$

где m_3 – масса пробы, г;

m_w – масса влаги в аналитической пробе, г.

Масса влаги в аналитической пробе вычисляется по формуле $m_w = (m_3 \cdot W^a) / 100$,

где W^a – массовая доля влаги в аналитической пробе, %;

V_1 – объем пикнометра, см^3 ;

m_m – масса пикнометрической жидкости, равная $m_m = m_4 - m_5$,

где m_4 – масса пикнометра с жидкостью и пробой, г;

m_5 – масса пикнометра с пробой, г;

n – вычисляется по формуле 2.10.

$$n = d_m m_m + K m_w, \quad (2.10)$$

K – коэффициент, равный для этанола – $1,0842 \text{ г/см}^3$;

d_m – плотность пикнометрической жидкости при 20°C , г/см^3 .

Зольность

Определение зольности осуществляется согласно ГОСТ 22692 «Материалы углеродные. Метод определения зольности».

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм. Пробу материала помещают в предварительно прокаленный при $(850 \pm 20)^\circ \text{C}$ тигель. Масса пробы берется из расчета предполагаемой зольности. Пробу взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

Лодочку или тигель с навеской помещают в разогретую до $(850 \pm 20)^\circ \text{C}$ муфельную печь и прокаливают до полного озоления. Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из печи, охлаждают на воздухе в течение 10 минут, а затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаливание зольного остатка повторяют до тех пор, пока разность масс двух последовательных взвешиваний будет менее 0,001 г. Время первой прокалики не менее 1 ч, повторных – 30 минут.

Зольность пробы углеродного материала (A) в процентах вычисляют по формуле (2.11):

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

где m_1 – масса тигля, г;

m_2 – масса тигля с пробой, г;

m_3 – масса тигля с золой, г.

2.7 Выводы по главе 2

Повышение эффективности работы ДСП предлагается оценивать посредством применения в графитированных электродах игольчатого кокса различной степени структурированности.

В качестве базового сырья игольчатого кокса для выполнения исследования были взяты четыре потенциально высокоароматизированные, низкосернистые стабильные углеводородные фракции различного генезиса с российских нефтеперерабатывающих и нефтегазохимических комплексов, которые по углеводородному и элементному составу, физико-химическим свойствам прогнозируемо наиболее близки к соответствию требованиям, представленным в таблице 1.4 главы 1. Два вида декантированного тяжелого газойля каталитического крекинга различного состава (Г1 и Г2), полученные в ходе каталитического крекинга продуктов переработки смеси западносибирских нефтей, а также два вида тяжелой смолы пиролиза, полученные в ходе пиролиза бензиновой фракции (СБ) и газо-бензиновой фракции (СГБ).

Исходя из выполненного обзора научно-технической литературы в главе 1, наиболее перспективным способом модификации сырья игольчатого кокса является применение полимеров на стадии замедленного коксования. Выбран термопластичный линейный полимер, состоящий из мономеров ароматического ряда – полистирол, являющийся крупнотоннажным продуктом полимерной промышленности и разлагающийся в условиях крекинга на радикалы ароматического ряда, интенсифицирующие развитие мезофазы в ходе процесса коксования.

В качестве материалов в ходе исследования получены лабораторные образцы прокаленных игольчатых коксов из полимер-модифицированного углеводородного сырья с содержанием различной концентрации полистирола. Для сравнительной оценки качества полученных лабораторных прокаленных образцов игольчатых коксов, были взяты 6 импортных образцов нефтяных и пековых (угольных) прокаленных игольчатых коксов, промышленно используемых компанией ООО «Эл 6» для производства графитированных электродов, и 1 образец российского предприятия, полученный в ходе опытного пробега.

Разработана методология исследования игольчатого кокса в Санкт-Петербургском горном университете для экспертизы и сравнительной оценки качества игольчатых коксов, включающая оценку по двум группам методов: спектральный анализ (сканирующая электронная и оптическая микроскопии, порошковая рентгеновская дифрактография, Рамановская спектроскопия) и анализ физико-химических свойств (КТЛР, действительная плотность, содержание серы, зольность, влажность, удельное электросопротивление).

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО НАПРАВЛЕННОМУ ФОРМИРОВАНИЮ АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ПРИ МОДИФИКАЦИИ БАЗОВОГО СЫРЬЯ ПОЛИМЕРНОЙ МЕЗОГЕННОЙ ДОБАВКОЙ

3.1 Установление состава и показателей качества исследуемого базового сырья

Групповой состав исследуемых видов углеводородного сырья, определенный комбинированием методов газовой хромато-масс-спектрометрии и SARA-анализа представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Групповой углеводородный состав базового сырья

Фракция	Г1	Г2	СГБ	СБ
Парафино-нафтеновые	7,57	14,21	7,86	5,28
Ароматические в т.ч.	88,14	82,38	53,46	56,08
-моноароматика	1,00	2,58	-	-
-биароматика	35,68	22,71	-	-
-полиароматика	51,46	57,09	-	-
Смолы	4,29	3,41	24,14	25,33
Асфальтены	-	-	14,54	13,31

По результатам анализа углеводородного состава можно отметить, что все исследуемые фракции имеют высокую степень ароматичности, при этом декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга – более 82 %, а тяжелая смола пиролиза – более 53 % (или более 77 % с учетом смол).

Определенные показатели качества базового сырья игольчатого кокса представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства базового сырья

Показатель	Г1	Г2	СГБ	СБ
Плотность при 15 °С, кг/м ³	1046,1	1047,1	1073,3	1058,6
Динамическая вязкость, мПа·с, при 30 °С	400	177	108	84
Содержание серы, %	0,142	0,072	0,086	0,004
Начало кипения (Н.К.), °С	300	295	67	189
10% выкипает при, °С	345	335	215	204
50% выкипает при, °С	414	399	259	250
Конец кипения (К.К.), °С	525	450	282	280
Зольность, %масс	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1

Результаты определения фактических показателей качества базового сырья игольчатого кокса подтвердили прогнозные анализы относительно их выбора.

Изменение вязкости системы при введении полимерной добавки в углеводородное сырье необходимо оценивать, поскольку вязкость оказывает существенное влияние на жидкофазный диффузионный процесс слияния (коалесценции) мезофазных сфер и рост, и развитие мезофазы из которой формируется поточная структура игольчатого кокса. Результаты определения динамической вязкости при изменении содержания полистирола приведено в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Динамическая вязкость исследуемого базового сырья при добавлении различной концентрации полистирола.

Базовое сырье	0 % ПС	5 % ПС	10 % ПС	15 % ПС
Г1	130,8	1000,0	7350,0	98200,0
Г2	85,6	431,3	3 283,0	21 867,0
СГБ	61,2	301,6	2533,0	10107,0
СБ	50,0	419,3	6630,0	23633,0

На основании выполненного научно-патентного аналитического обзора и изучении углеводородного состава четырех типов сырья, а также их физико-химических свойств можно сделать следующие заключения:

1. Все 4 вида сырья относятся к высокоароматизированным углеводородным фракциям с невысокой долей парафино-нафтеновых компонентов до 14,21 % масс., и низкой долей золы (менее 0,1 % масс.) и серы (менее 0,14 % масс.).

2. Тяжелые смолы пиролиза содержат в своем составе высокую долю асфальтеновых компонентов (до 14,5 % масс.), способствующих преждевременной терминации развития мезофазы, за счет быстрого закоксуывания сырья, тем самым ухудшая морфологию образующего углеродного материала.

3. Газойлевые фракции Г1 и Г2 соответствуют всем основным требованиям (см. таблицу 1.4 в главе 1) к сырью процесса замедленного коксования с получением игольчатого кокса, при этом Г1 отличается более высокой динамической вязкостью (выше в два раза по сравнению с Г2, СГБ и СБ). Наиболее существенное различие вязкости наблюдается при концентрации полистирола 15 % масс.

3.2 Влияние базового полимер-модифицированного сырья на материальный баланс процесса замедленного коксования

Получение игольчатого кокса возможно при использовании в качестве сырья процесса замедленного коксования высокоароматизированных углеводородных фракций с низкой долей механических примесей, гетероорганических соединений и тяжелых металлов. Исходя из анализа качества сырья, применяемого для получения игольчатого кокса и применяемых

модификаторов, выполненного в главе 1, в качестве базового сырья замедленного коксования исследовались два декантированных тяжелых газойля каталитического крекинга различного состава и два вида тяжелой смолы пиролиза модифицированные полимерной мезогенной добавкой – полистиролом. Состав сырья процесса коксования представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Состав сырья процесса замедленного коксования

Композит	Сырье	Масса, г	Массовая доля, %
1	Г1 (декантойль)	250,00	100,0
	полистирол	0,00	0,0
2	Г1 (декантойль)	243,75	97,5
	полистирол	6,25	2,5
3	Г1 (декантойль)	237,50	95,0
	полистирол	12,50	5,0
4	Г1 (декантойль)	225,00	90,0
	полистирол	25,00	10,0
5	Г1 (декантойль)	212,50	85,0
	полистирол	37,50	15,0
6	Г2 (декантойль)	250,00	100,0
	полистирол	0,0	0,0
7	Г2 (декантойль)	225,00	90,0
	полистирол	25,00	10,0
8	Г2 (декантойль)	212,50	85,0
	полистирол	37,50	15,0
9	СГБ	250,00	100,0
	полистирол	0,0	0,0
10	СГБ	225,00	90,0
	полистирол	25,00	10,0
11	СГБ	212,50	85,0
	полистирол	37,50	15,0
12	СБ	250,00	100,0
	полистирол	0,0	0,0
13	СБ	225,00	90,0
	полистирол	25,00	10,0
14	СБ	212,50	85,0
	полистирол	37,50	15,0

В ходе проведенных опытов по коксованию получены материальные балансы процессов, представленные в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Материальный баланс процесса коксования углеводородного сырья с различной концентрацией полистирола

Опыт	Взято			Получено			
	Базовое сырье	Полистирол	Итого сырья	Кокс	Дистилляты коксования	Газ и потери	Итого продуктов
Г1 (декантойль)							
1	100,0	0,0	100,0	44,8	36,2	19,0	100,0
2	97,5	2,5	100,0	46,0	36,6	17,4	100,0
3	95,0	5,0	100,0	45,6	37,2	17,2	100,0
4	90,0	10,0	100,0	44,4	39,2	16,4	100,0
5	85,0	15,0	100,0	45,2	42,2	12,6	100,0
Г2 (декантойль)							
6	100,0	0,0	100,0	43,6	37,2	19,2	100,0
7	90,0	10,0	100,0	45,1	37,6	17,3	100,0
8	85,0	15,0	100,0	46,0	38,7	15,3	100,0
СГБ (кстова)							
9	100,0	0,0	100,0	28,4	56,4	15,2	100,0
10	90,0	10,0	100,0	29,6	63,6	6,8	100,0
11	85,0	15,0	100,0	30,0	66,0	4,0	100,0
СБ							
12	100,0	0,0	100,0	30,8	58,0	11,2	100,0
13	90,0	10,0	100,0	31,9	58,4	9,7	100,0
14	85,0	15,0	100,0	29,4	64,2	6,4	100,0

Исходя из полученных материальных балансов коксования базового углеводородного сырья с различной концентрацией полистирола при сравнении двух типов базового углеводородного сырья (декантойль и тяжелая смола пиролиза) наблюдается больший выход углеродного материала при термоллизе декантойля в среднем на 15 % масс. вследствие меньшей доли низкомолекулярных компонентов в составе газойля, а также большей доли ароматических компонентов, поликонденсирующихся и уплотняющихся в условиях процесса коксования. Обратная зависимость наблюдается с дистиллятами коксования, выход которых выше (в среднем на 20 % масс) при коксовании обоих видов тяжелой смолы пиролиза. При коксовании двух видов газойлей Г1 и Г2 с добавлением различной концентраций полистирола, наблюдается увеличение выхода дистиллятов с увеличением доли полистирола в базовом сырье, при этом

выход углеродного материала практически не изменяется (увеличивается на 1,0-2,4 % масс.). Аналогичные тенденции наблюдаются при коксовании двух видов тяжелой смолы пиролиза. Увеличение доли дистиллятов и незначительное увеличение выхода кокса может быть объяснено вовлечением в систему дополнительного количества радикалов, образующихся в ходе деполимеризации полистирола и участвующих в процессе формирования мезофазы.

Синтезированные образцы коксов в дальнейшем были подвергнуты прокалке при 1250 °С в токе инертного газа (азота) при выдержке в течении 60 мин. Параметры прокалки синтезированных образцов представлен в таблице 3.6. Исходя из материального баланса прокалки средние потери углеродного материала составили 12,7 % масс.

Таблица 3.6 – Параметры прокалки синтезированных образцов коксов

Опыт	Масса, г		Потеря массы	
	до прокалки	после прокалки	г	%
1	30,03	25,00	5,03	16,75
2	35,05	29,96	5,09	14,52
3	35,00	29,36	5,64	16,11
4	30,50	26,13	4,37	14,33
5	30,30	25,77	4,53	14,95
6	35,40	31,42	3,98	11,24
7	35,00	30,89	4,11	11,74
8	35,30	31,10	4,20	11,90
9	35,50	32,40	3,10	8,73
10	35,10	32,00	3,10	8,83
11	35,10	31,80	3,30	9,40
12	35,40	30,90	4,50	12,71
13	35,70	31,00	4,70	13,17
14	35,20	30,60	4,60	13,07

В процессе прокалки средние потери углеродного материала составили 12,7 % масс., при условии создания тока азота 1 мл/с. Потери в ходе прокалки обуславливаются удалением влаги из углеродного материала, остаточных летучих компонентов (с частичным удалением серы), а также выгоранием части углеродного материала при частичном окислении кислородом воздуха.

3.3 Влияние базового полимер-модифицированного сырья на физико-химические характеристики и морфологию полученного игольчатого кокса

В таблице 3.7 представлены основные физико-химические свойства прокаленных образцов игольчатых коксов, полученных при коксовании базового сырья с различной долей полистирола.

Таблица 3.7 – Показатели качества прокаленных образцов игольчатых коксов

Показатель	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Балл микроструктуры	5,4	5,7	6,1	6,2	5,7	5,0	5,8	5,8	4,8	5,3	5,4	4,8	5,1	5,2
Действительная плотность, г/см ³	2,09	2,12	2,13	2,14	2,14	2,06	2,14	2,14	2,06	2,10	2,12	2,02	2,12	2,12
Выход летучих, % масс.	5,27	4,33	4,86	5,14	4,33	4,37	4,43	4,54	5,11	5,12	5,09	4,97	4,96	4,79
Зольность, %	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,11	0,10	0,11	0,06	0,07	0,07	0,04	0,04	0,04
Влажность, %	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,20	0,12	0,13	0,20	0,11	0,13	0,14
Содержание серы, % масс	0,18	0,15	0,15	0,14	0,32	0,10	0,11	0,13	0,11	0,11	0,11	0,05	0,04	0,04

Исходя из определённых основных физико-химических свойств образцов углеродных материалов, все прокаленные коксы относятся к малозольным (содержание золы менее 0,11 % масс) и низкосернистым (менее 0,2 % масс), с низкой долей влаги и летучих веществ. При этом увеличение доли полистирола в базовом сырье не оказывает влияние на данные показатели качества коксов. Такие показатели качества, как выход летучих веществ, содержание серы, зольность и влажность удовлетворяют требованиям, предъявляемым к игольчатому коксу для производства электродов премиальных марок (UHP и SHP) и в дальнейшем, обеспечат данным электродам требуемые эксплуатационные характеристики.

Во всех случаях при увеличении доли полистирола в исходном базовом сырье увеличивается действительная плотность вырабатываемого углеродного материала до 2,12-2,14 г/см³.

На рисунке 3.1 представлена наиболее характерная микроструктура для 14 образцов прокаленных игольчатых коксов.

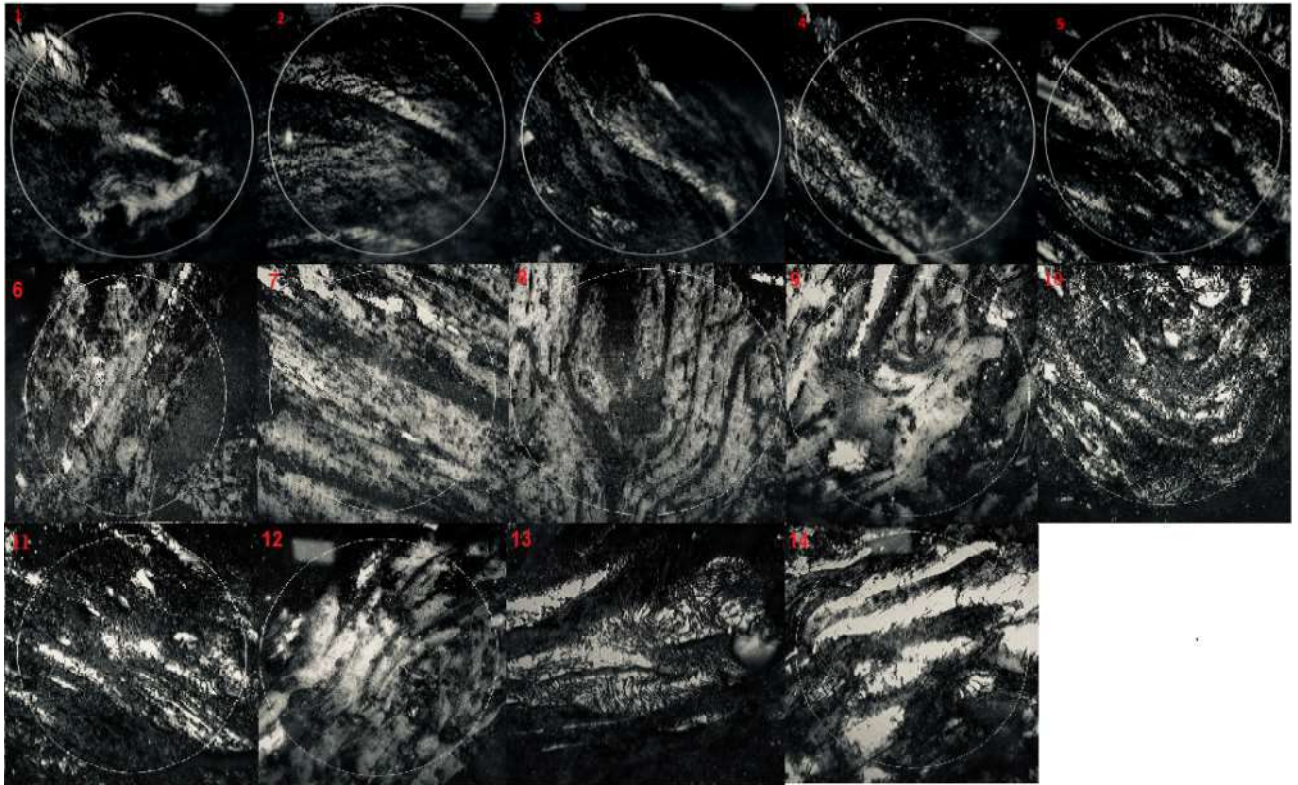


Рисунок 3.1 – Наиболее характерная микроструктура для образцов прокаленных игольчатых коксов (опыты 1-14)

Распределение балла микроструктуры в зависимости от типа базового сырья и количества добавляемого полистирола лежит в интервале от 4,8 до 6,2 балла, то есть изменяется от крупноволокнистой (лепестковой) без какой-либо ориентации структурных элементов до мелкоигольчатой, характеризующейся наличием групп ориентированных волокон [19].

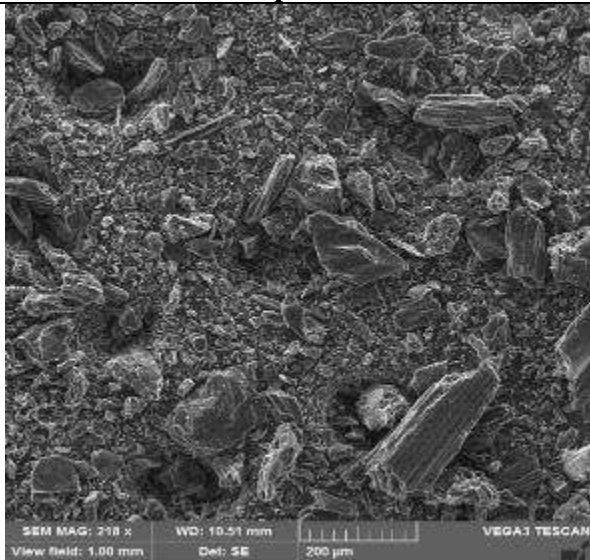
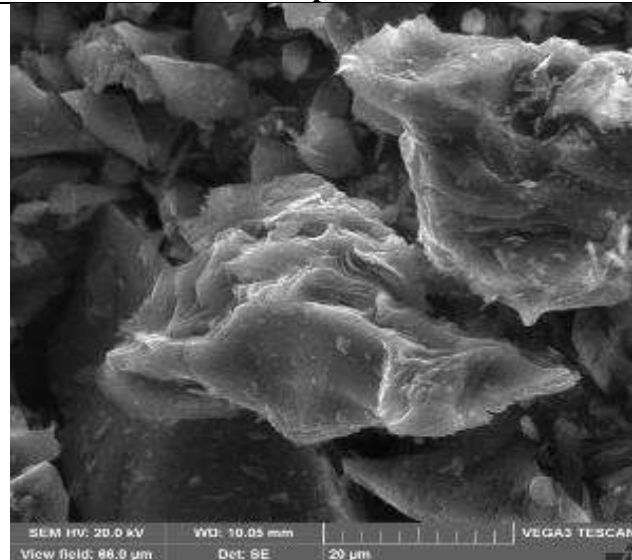
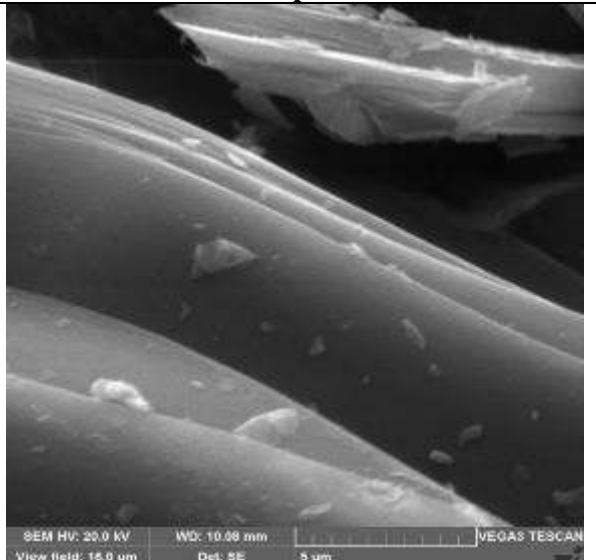
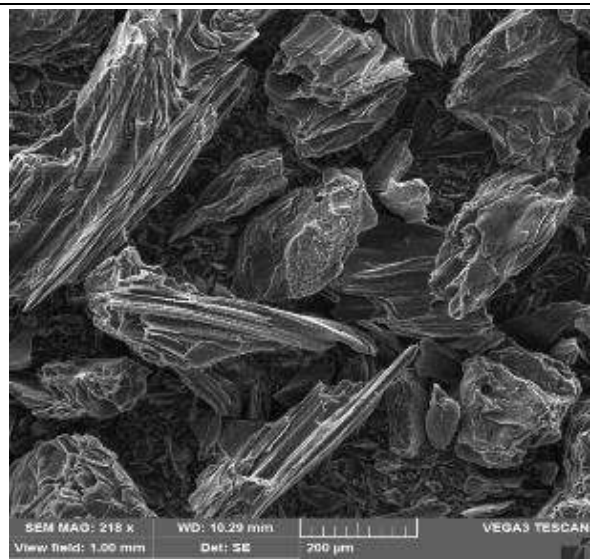
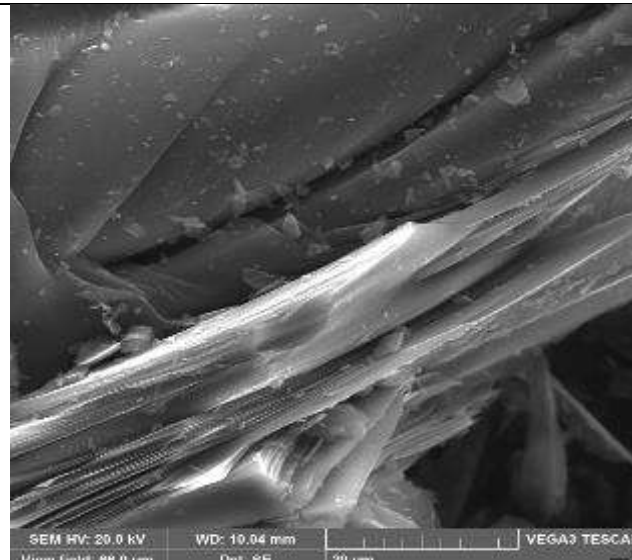
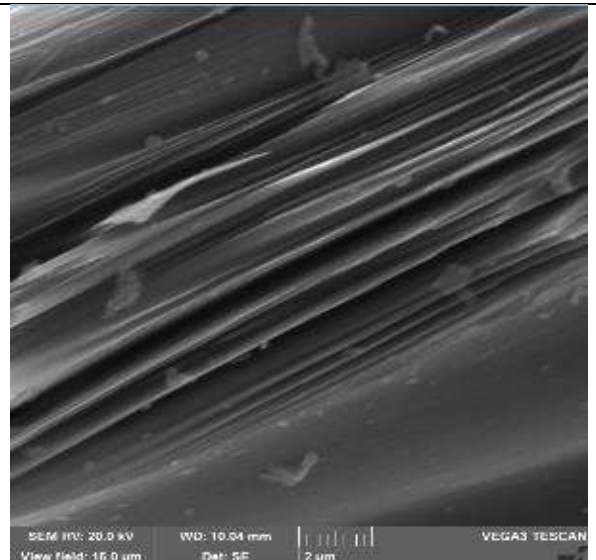
Наиболее высоким баллом микроструктуры (максимум при 10 % масс. полистирола – 6,2 балла) обладают образцы прокаленных игольчатых коксов, полученных из сырья Г1, углеводородный состав которого наиболее благоприятен для формирования кокса игольчатой структуры. Для полученных в опытах № 1-5 прокаленных коксов изменение значения балла микроструктуры имеет экстремальный характер с экстремумом при концентрации полистирола 10 % масс. Таким образом, структура игольчатого кокса улучшается с увеличением доли полистирола в исходном сырье до 10 % масс. (см. рисунок 3, № 1-4), а при дальнейшем увеличении концентрации полимера (до 15 %) наблюдается ухудшение морфологии (см. рисунок 3.1, №5). Поскольку для формирования анизотропной структуры необходимы длительное существование пластического состояния жидкой фазы и ее низкая вязкость, то

данная зависимость может быть объяснена значительным увеличением вязкости системы за счет добавления большой концентрации полистирола. Лимитирующей стадией для жидкофазного термолиза в данном случае является диффузия, которая затрудняется при значительном увеличении вязкости системы, при этом наблюдается ухудшение роста и развития мезофазы, за счет терминации коалиценции мезофазных сфер и торможения деформации данных сфер конвективными потоками. Таким образом, высоковязкая среда неблагоприятна для образования струйчатой структуры [19].

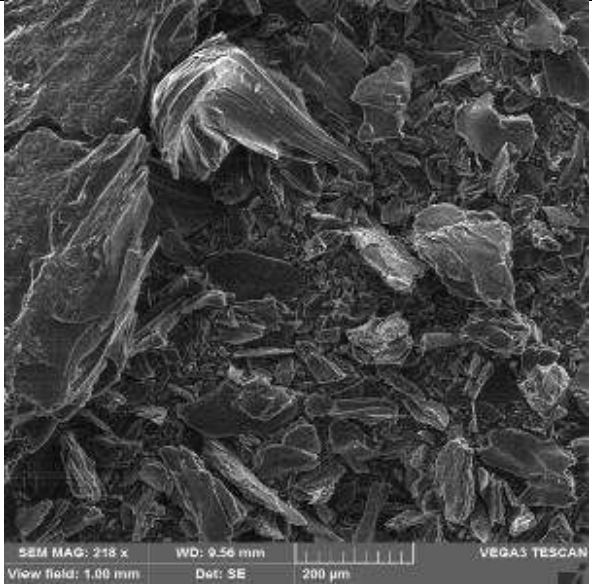
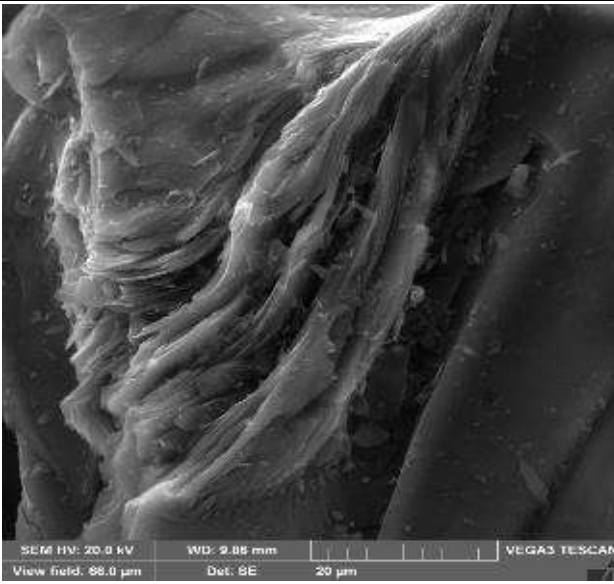
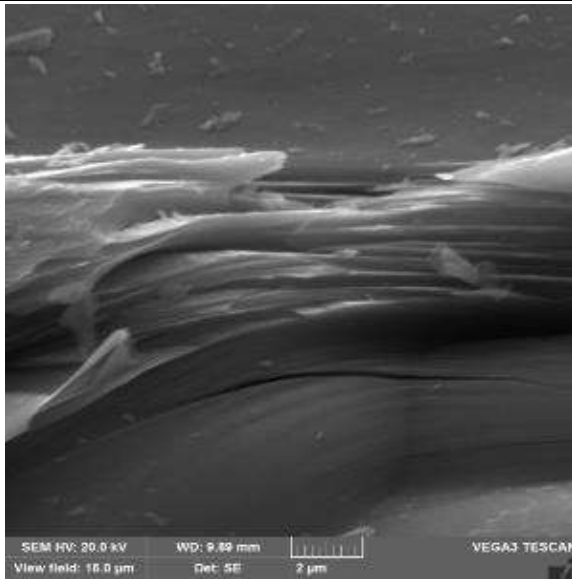
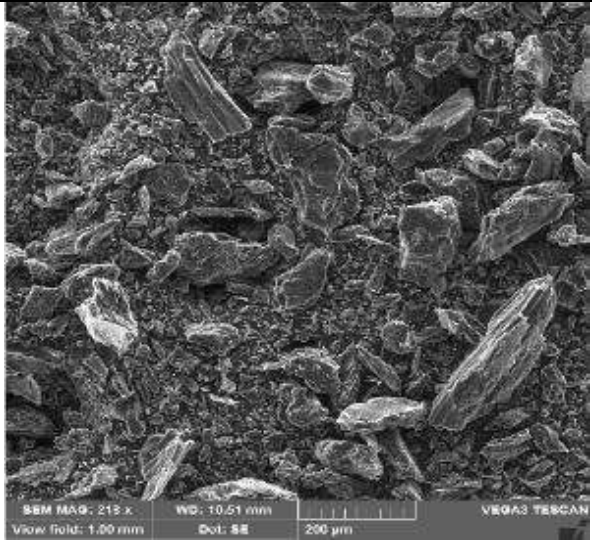
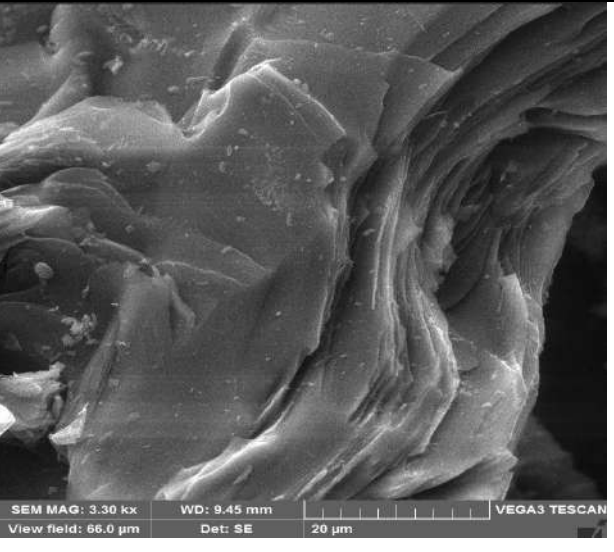
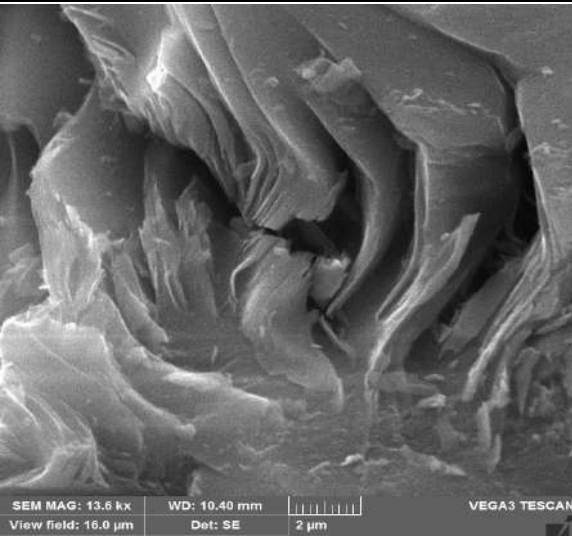
Образцы игольчатых коксов, полученных модификацией сырья Г2 (№ 6-8), также обладают высоким баллом микроструктуры (5,7-5,8 баллов) и характеризуются мелкоигольчатой структурой с наличием групп ориентированных волокон. При этом также наблюдается улучшение морфологии при увеличении доли полистирола в базовом сырье Г2, однако экстремальная зависимость не наблюдается, поскольку при 15 % масс. не достигается критическое значение вязкости системы, при которой нарушается процесс диффузии.

Углеродные материалы (№ 9-14), полученные из тяжелых смол пиролиза СГБ и СБ обладают крупноволокнистой (лепестковой) структурой, при увеличении доли полистирола в базовом сырье наблюдается улучшение структуры и появление областей мелковолокнистой игольчатой структуры, однако доля такой морфологии низкая и балл микроструктуры таких образцов составляет 4,8-5,4 балла, что не достаточно для формирования требуемых эксплуатационных характеристик графитированных электродов. Недоразвитая структура прокаленных коксов, полученных из двух видов тяжелой смолы пиролиза, объясняется содержанием в базовом сырье высокой доли асфальтенов 13,3–14,5 % масс. и непредельных углеводородов, которые вызывают преждевременное закоксовывание сырья и терминацию развития мезофазы. Однако, для кокса полученного из тяжелой смолы пиролиза газобензиновой смеси (№ 9-11) при высоких концентрациях полистирола в сырье наблюдается более развитая поточная структура, а также высокая доля областей с ориентированной фазой, в сравнении с коксом из тяжелой смолы пиролиза бензинового сырья. Для подтверждения результатов, полученных в ходе изучения микроструктуры в отраженном плоскополяризованном свете, образцы прокаленных коксов были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.1, № 4-14 (опыты № 1)), а полученные изображения интерпретированы согласно номенклатуре, представленной в работе [145]. В таблице 3.8 представлена наиболее характерная структура для прокаленных коксов № 1, 4-14 [8, 76].


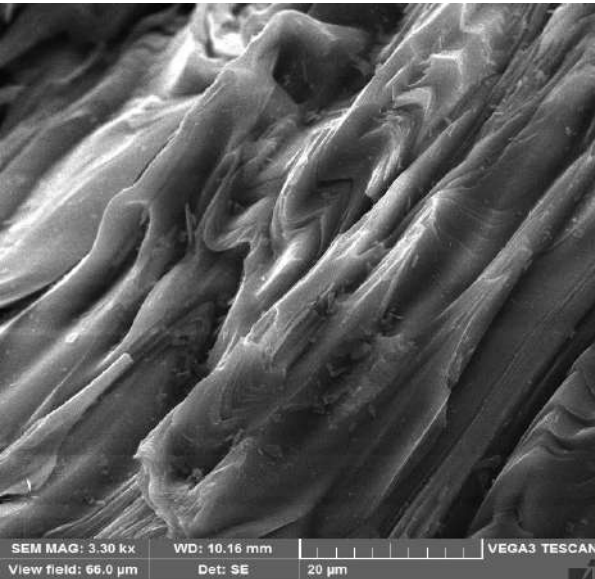
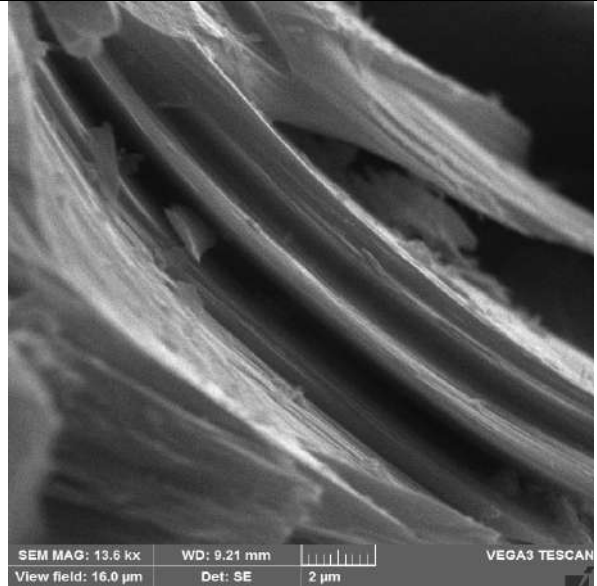
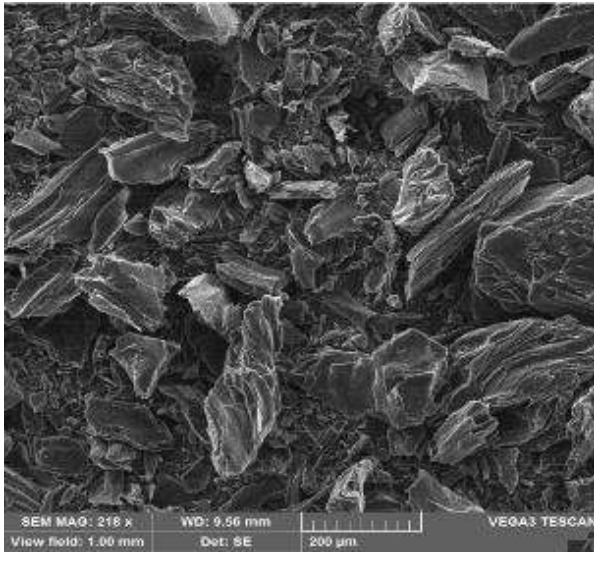
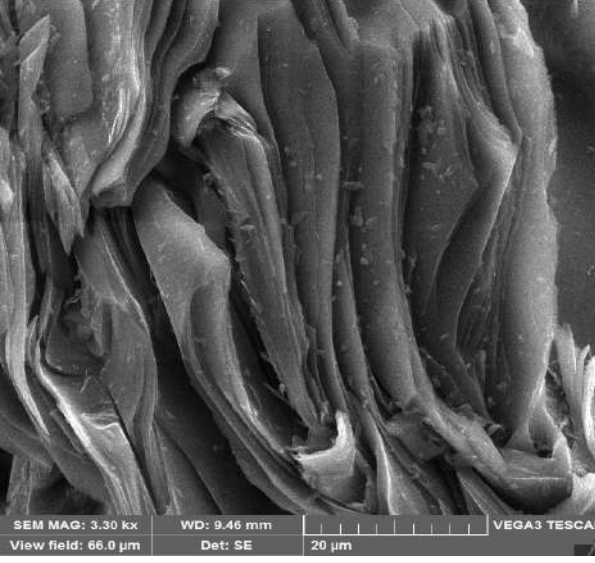
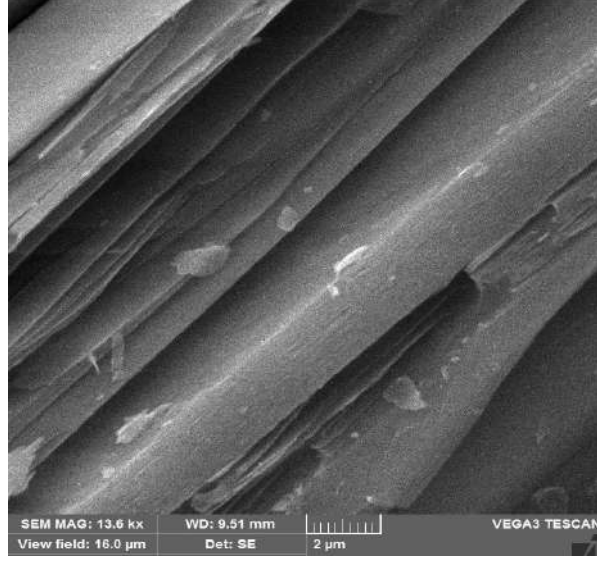
Таблица 3.8 – СЭМ-изображения прокаленных игольчатых коксов

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№1			
№4			

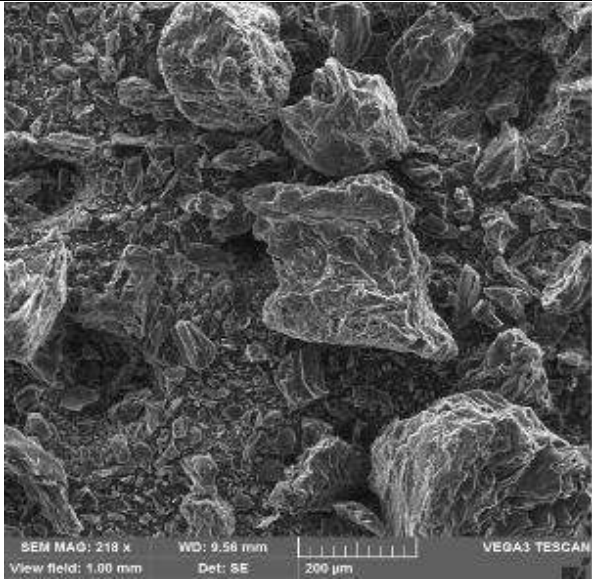
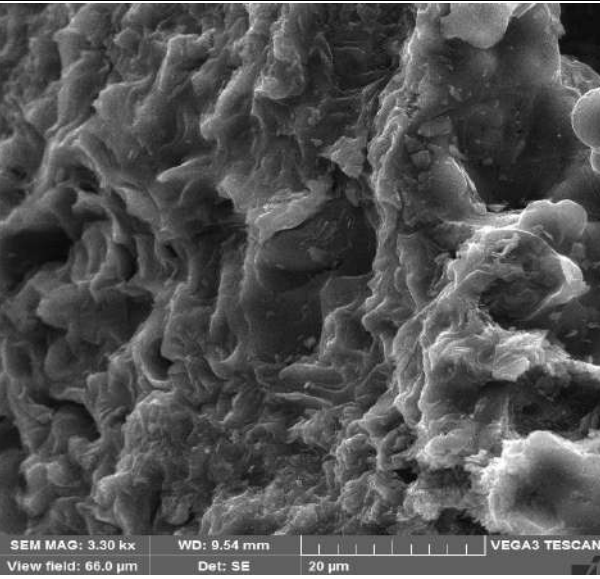
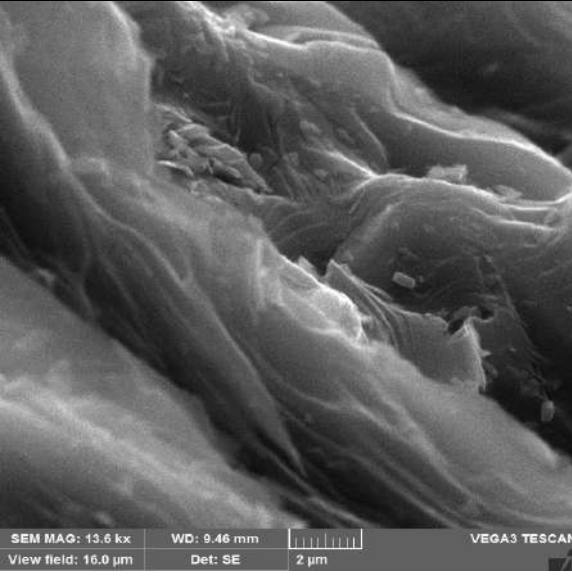
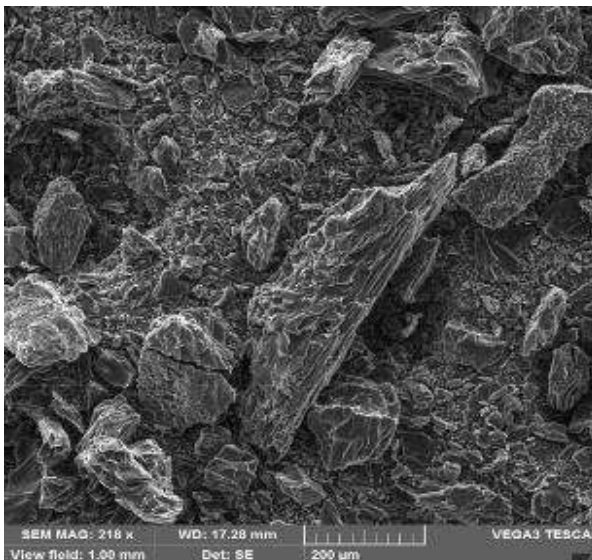
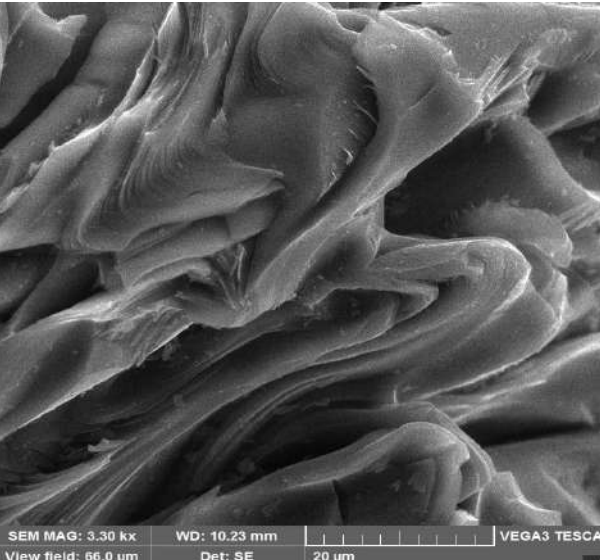
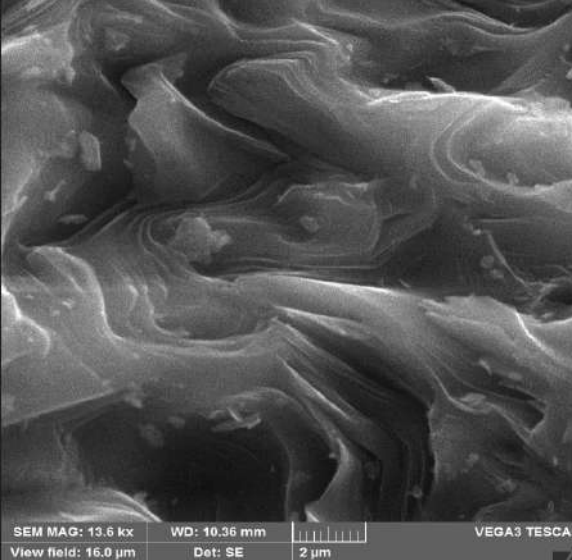
Продолжение таблицы 3.8

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№5	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 9.56 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 9.85 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 9.89 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>
№6	 <p>SEM MAG: 213 x WD: 10.51 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 9.45 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 10.40 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>

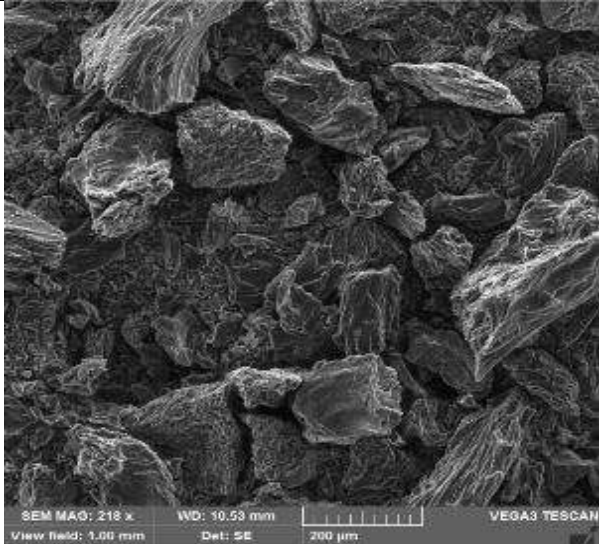
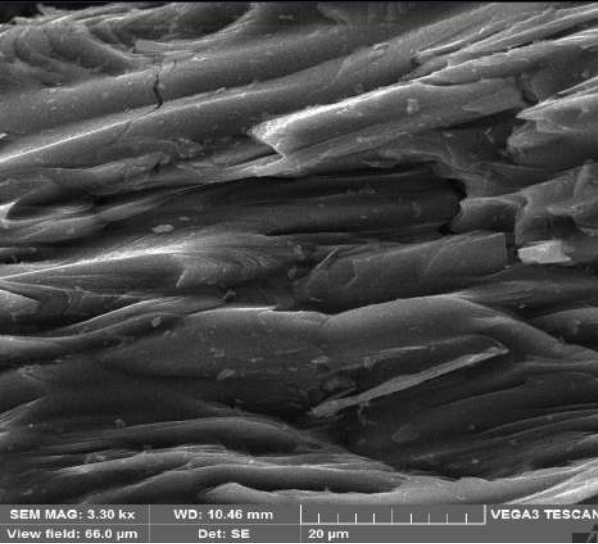
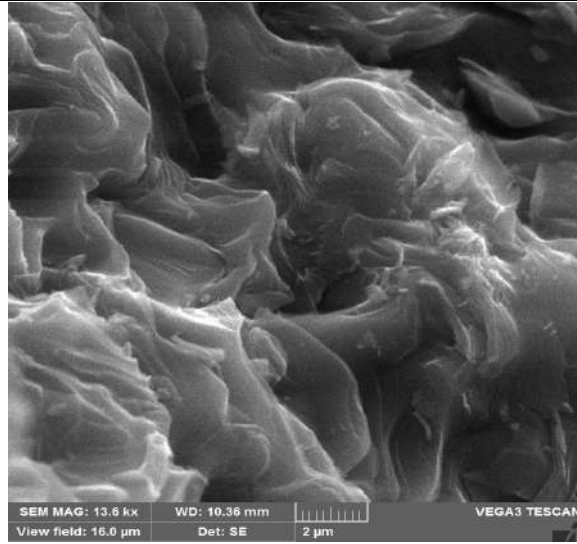
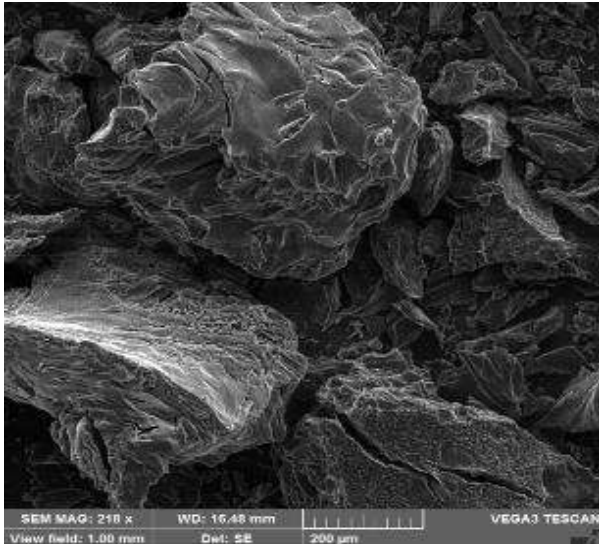
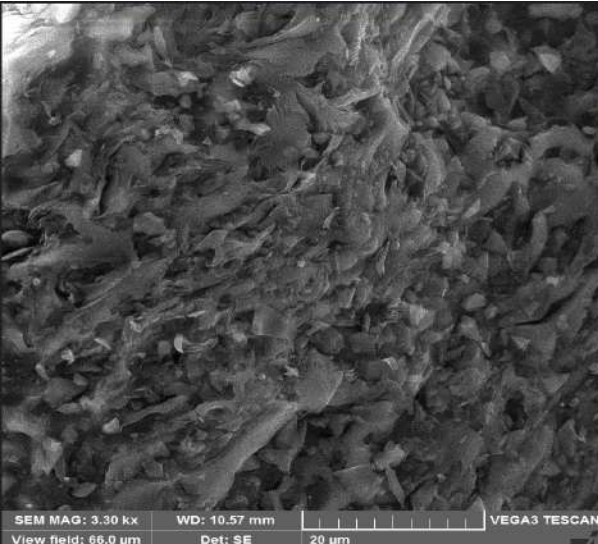
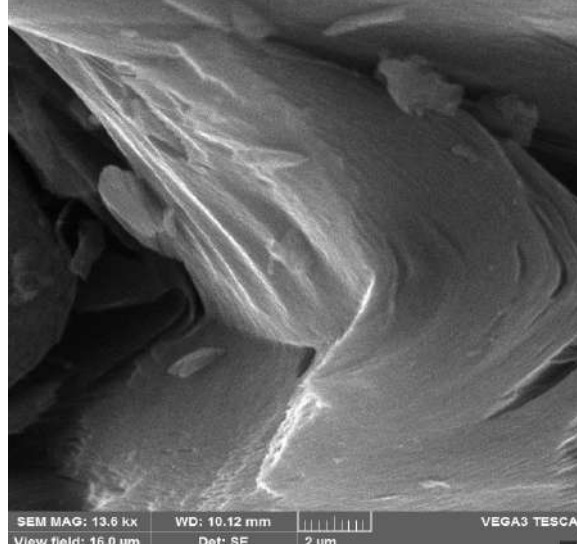
Продолжение таблицы 3.8

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№7			
№8			

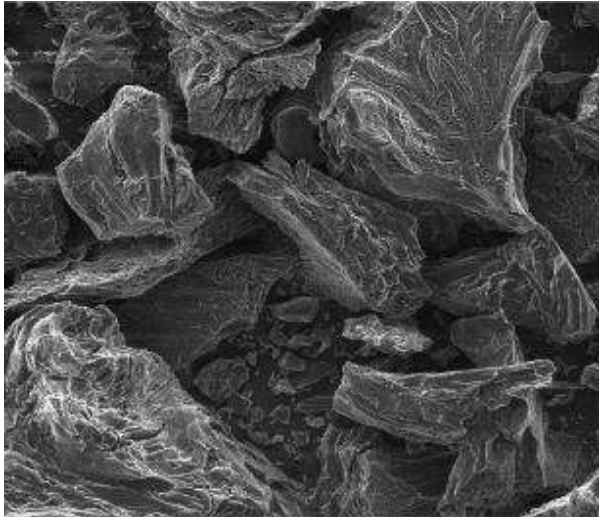
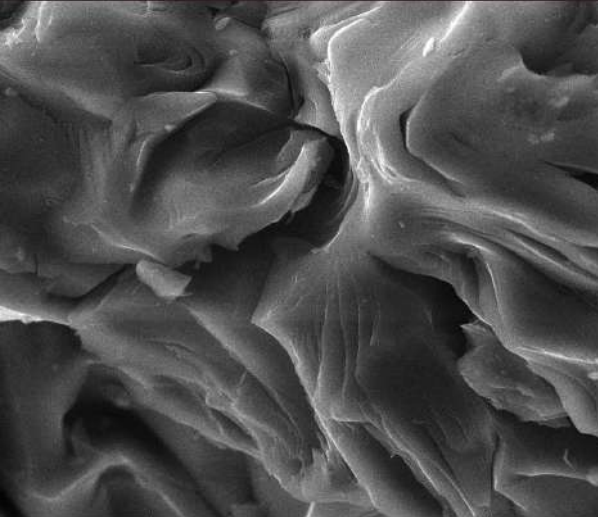
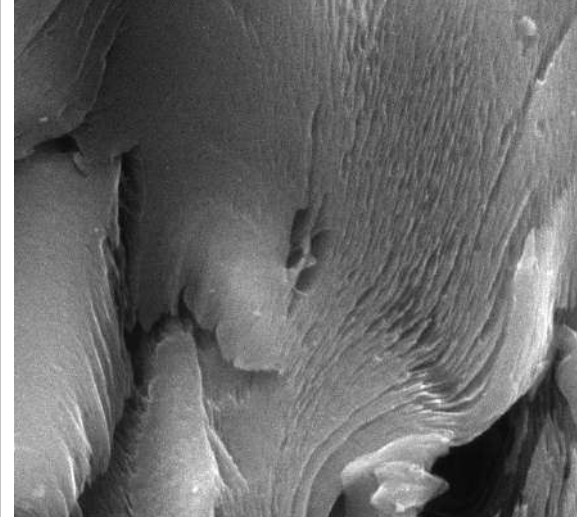
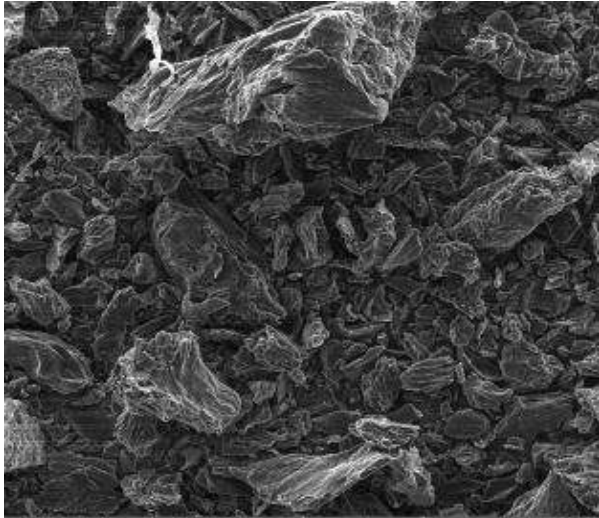
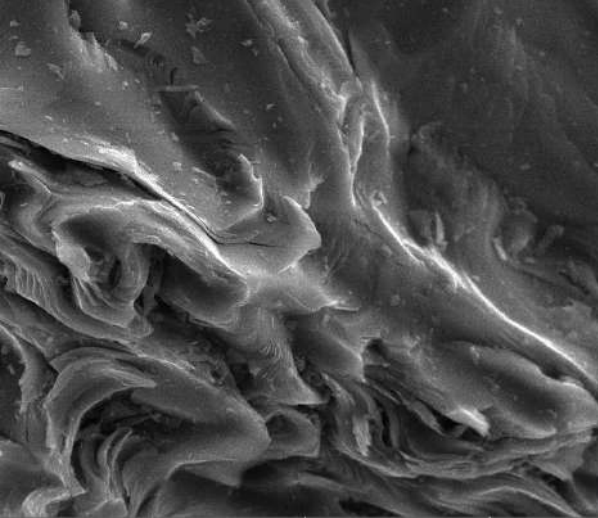
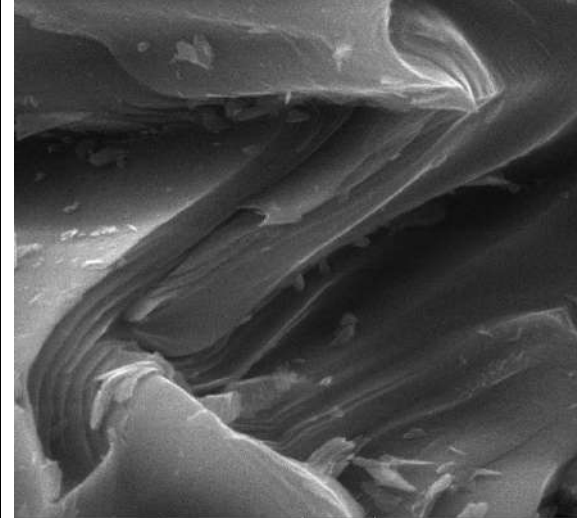
Продолжение таблицы 3.8

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№9	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 9.58 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 9.54 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 9.46 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>
№10	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 17.28 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 10.23 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 10.36 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>

Продолжение таблицы 3.8

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№11	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 10.53 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 10.46 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 10.36 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>
№12	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 16.48 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 10.57 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 10.12 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>

Продолжение таблицы 3.8

Опыт	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№13	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 13.44 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 10.07 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 13.21 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>
№14	 <p>SEM MAG: 218 x WD: 10.51 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.00 mm Det: SE 200 μm</p>	 <p>SEM MAG: 3.30 kx WD: 10.41 mm VEGA3 TESCAN View field: 66.0 μm Det: SE 20 μm</p>	 <p>SEM MAG: 13.6 kx WD: 10.53 mm VEGA3 TESCAN View field: 16.0 μm Det: SE 2 μm</p>

Исходя из результатов сканирующей электронной микроскопии синтезированных прокаленных игольчатых коксов, для образцов выработанных из смол пиролиза СБ и СГБ без добавления полистирола (опыты № 9 и 12) наиболее характерна лепестковая структура с наличием редких областей вытягивания волокон. При добавлении к СГБ и СБ 10 и 15 % масс. полистирола (№ 10, 11 и № 13, 14) наблюдается увеличение доли ориентированной структуры, появляется доля круговой анизотропии, при этом наблюдается частый переход к мозаичной структуре вследствие протекания преждевременного коксования массы или возникновения ограниченной диффузионной подвижности при формировании мезофазы в процессе коксования сырья. Таким образом, с ростом доли полистирола в смоле пиролиза наблюдается увеличение доли областей перехода от лепестковой структуры к игольчатой, однако доля анизотропной структуры низкая. При концентрациях полистирола 15 % масс. в смолах СБ и СГБ структура кокса – переходная от лепестковой к игольчатой. При этом, наибольшей доли ориентированной фазы удалось достигнуть при использовании в качестве базового сырья СГБ в смеси с 15 % масс. полистирола.

При коксовании двух видов газойлей Г1 и Г2 (опыты № 1 и 6) и последующей прокатке образуется кокс с низкой долей струнной анизотропии, в основном представлена анизотропия кругового ряда, присутствует доля изотропных включений. Наблюдается прерывание волокнистой структуры и переход к мозаичной структуре. В целом образцы обладают направленной волокнистостью с наличием круговой анизотропии и наблюдаемыми изотропными включениями. Структура характеризуется как переходная.

При добавлении 10 и 15 % масс. полистирола к газойлю Г2 (опыты № 7 и 8) наблюдается переход к хорошо развитой, ориентированной игольчатой структуре. Присутствует значительная доля струнной анизотропии, доля круговой анизотропии снижается. Низкая доля изотропных включений и недоразвитой волокнистой структуры. При увеличении концентрации полистирола в сырье Г2 с 10 до 15 % масс. ухудшение структуры не наблюдается (опыт № 8), образец характеризуется поточной волокнистой структурой и регулярной игольчатой морфологией. Наблюдается в основном струнная и реже круговая анизотропия. Встречаются области с неполным вытягиванием волокна и нарушением структуры.

Наиболее развитую морфологию и наиболее высокий балл микроструктуры имеет образец, полученный при коксовании газойля Г1 с добавлением 10 % масс. полистирола, дальнейшие исследования влияния добавки полистирола к базовому сырью проводились с использованием газойля Г1 в смеси с различной концентрацией полистирола.

Образец, полученный, из Г1 без добавления полистирола (опыт №1) имеет анизотропную регулярную структуру с преобладающей анизотропией круговой области потока (рисунок 3.2). При концентрациях полистирола 2,5 и 5 % масс. (рисунки 3.3 и 3.4) структура

приобретает струнный анизотропный характер, при этом увеличение концентрации полистирола уменьшает грубость волокон и обеспечивает формирование более вытянутых ламелей. При концентрации полистирола 10 % масс. структура приближается к суперпремиальной (рисунок 3.5) с преобладающей гладкой струнной анизотропией волокон. При анализе коксов, полученных из смеси Г1 с 15 % масс. полистирола можно наблюдать более грубую волокнистую структуру с многочисленными разрывами волокон.

Ухудшение структуры при добавлении 15 % масс. полистирола (рисунок 3.6) объясняется не полным развитием мезофазы на стадии жидкофазного термоллиза (за счет высокой вязкости), а также возможно возникшей активной эволюцией газов на стадии затвердевания пластической массы за счет большой концентрации полистирола в системе.

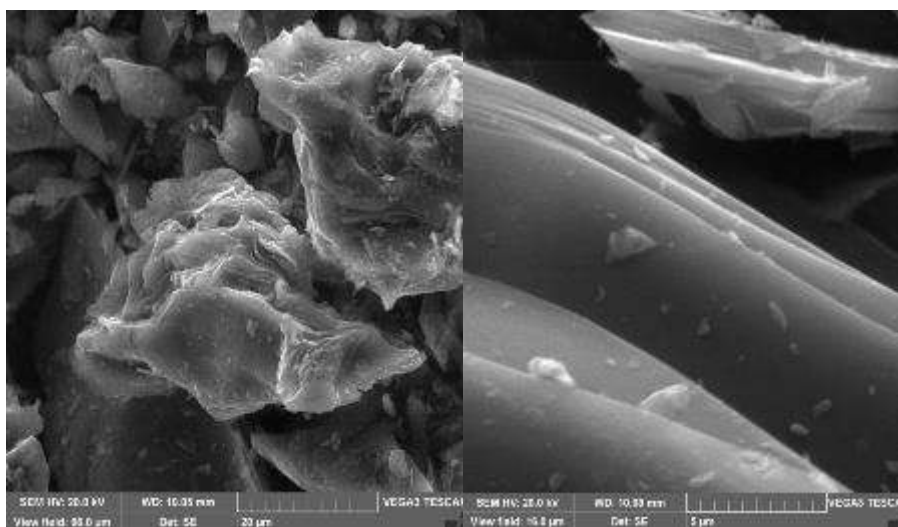


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения игольчатого кокса опыта № 1

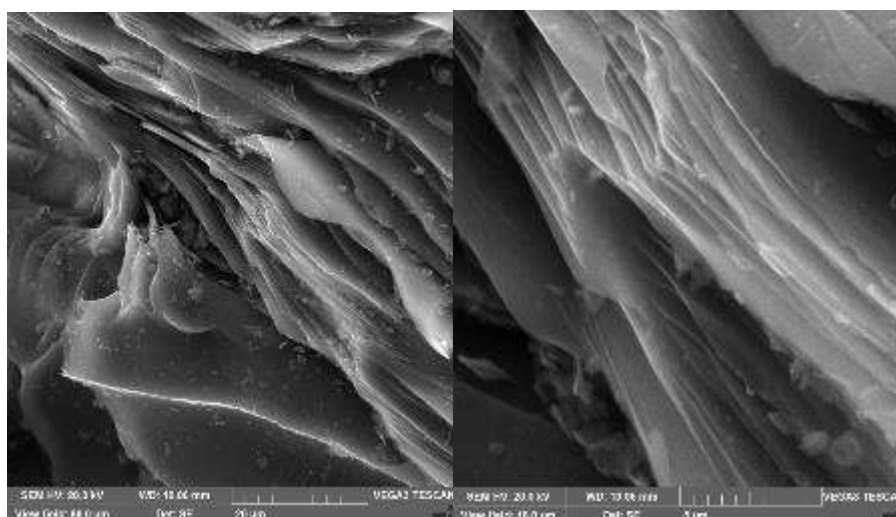


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения игольчатого кокса опыта № 2

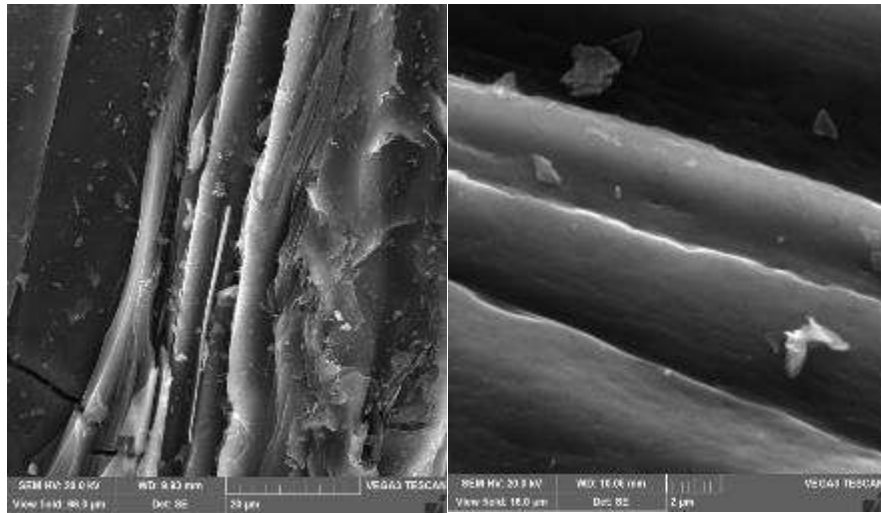


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения игольчатого кокса опыта №3

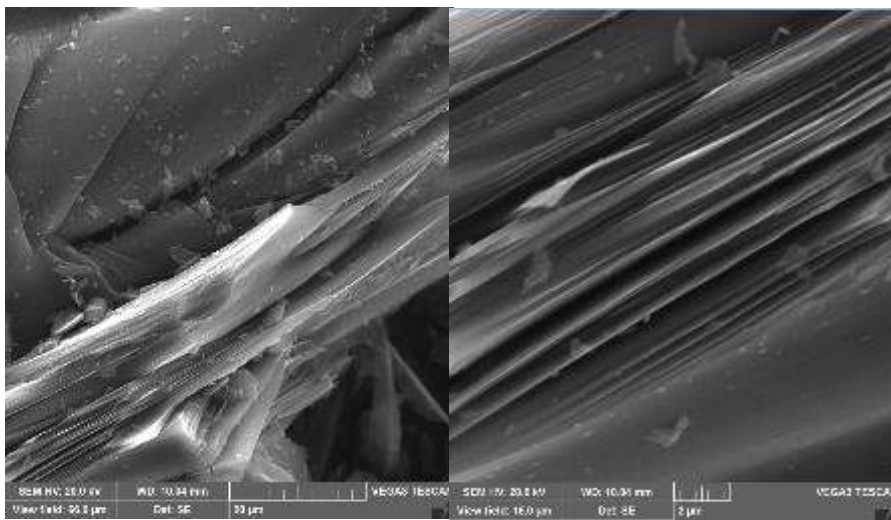


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения игольчатого кокса опыта №4

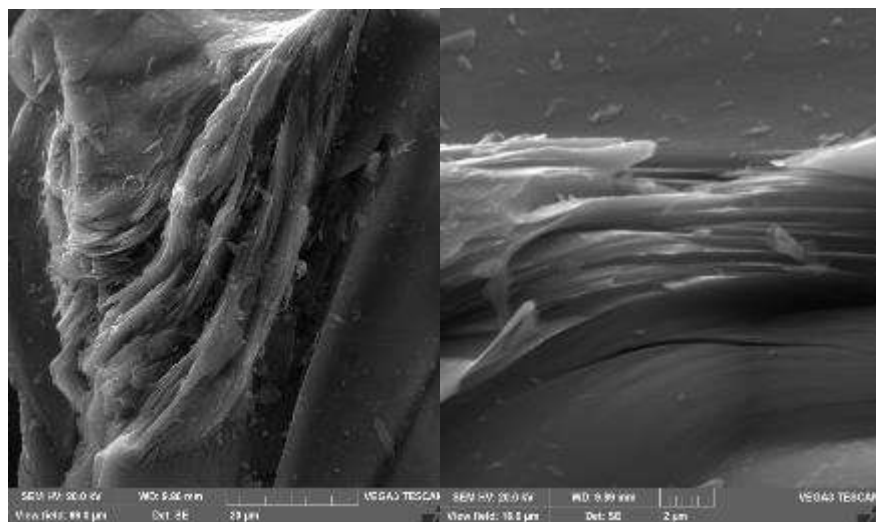


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения игольчатого кокса опыт №5

Для более полного изучения тонкой структуры полученных в опытах 1-5 прокаленных образцов игольчатого кокса методом порошковой рентгеновской дифрактометрии по величине дифракционных максимумов (002) и (100) определены межплоскостные расстояния d_{002} и d_{100} , размеры кристаллитов по осям «а» и «с», представленные в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты дифрактометрического анализа и расчетов структурных характеристик прокаленных образцов игольчатого кокса

Опыт	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)				L_a/L_c
	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$	
№1	25,56	2,24	3,4822	36,0329	43,04	2,23	2,0999	78,4449	0,4593
№2	25,54	2,23	3,4849	36,1937	42,88	2,21	2,1074	77,3571	0,4575
№3	25,45	2,42	3,4970	33,3361	42,69	2,11	2,1163	82,8261	0,4025
№4	25,31	2,37	3,5161	34,0325	42,76	1,97	2,1130	88,7623	0,3834
№5	25,49	2,20	3,4916	36,6856	42,94	2,24	2,1046	78,0665	0,4699

Полученные линейные размеры и межплоскостные расстояния соответствуют типичным образцам игольчатого кокса. На основе полученных результатов можно наблюдать незначительное увеличение межплоскостного расстояния d_{002} с 3,4822 Å до 3,5161 Å при увеличении доли полистирола в исходном сырье с максимумом при 10 % масс. На полученной дифрактограмме наблюдается симметричная форма пика (002), что свидетельствует о формировании структуры, приближающейся к графитовой. По результатам рентгенофазового анализа о характере микроструктуры нефтяных коксов можно судить по соотношению средней высоты L_c и среднего диаметра L_a кристаллитов [141, 142]. Так, чем дальше значение этого соотношения от единицы, тем более вытянутый характер структуры у волокон. При увеличениях концентрации полистирола от 0 до 10 % масс. соотношение L_c к L_a снижается, отдаляясь от единицы и с 0,4593 до 0,3834, а при 15 % значительно увеличивается до 0,4699 (рисунок 3.7).

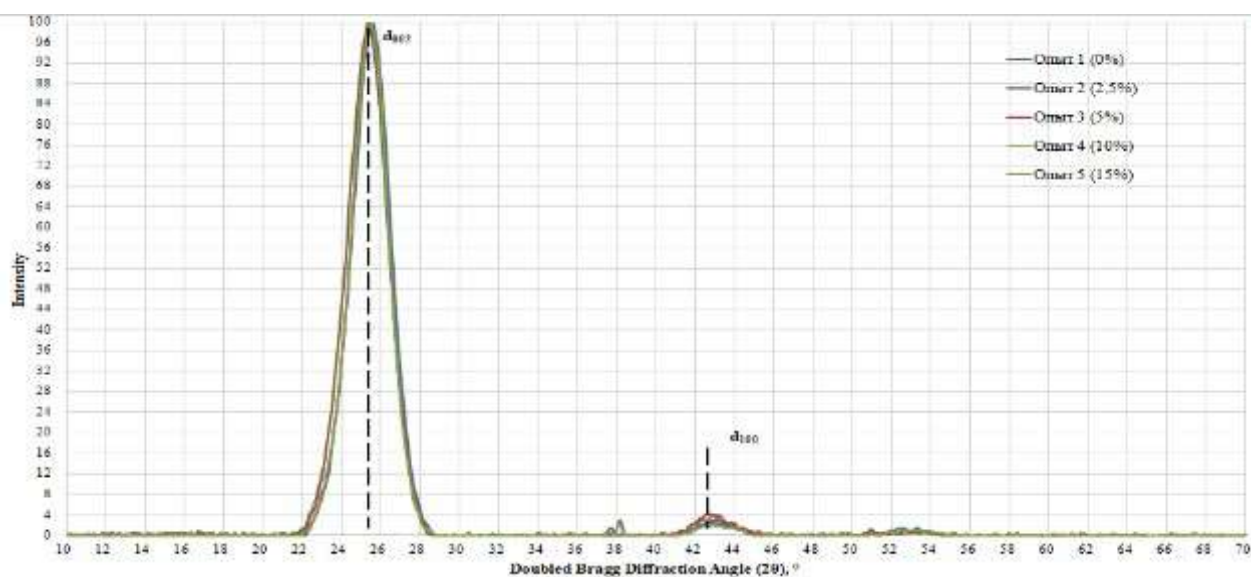


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы полученных прокаленных образцов игольчатого кокса

Основным показателем, определяющим качество игольчатого кокса, является коэффициент термического линейного расширения, в результате проведенных испытаний наблюдается тенденция снижения степени деформации углеродного материала при термическом воздействии с увеличением доли полистирола в исходном сырье (таблица 3.10). При этом минимальный КТЛР $5,732 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (при $300 \text{ } ^\circ\text{C}$) соответствует концентрации полистирола 10 % масс., дальнейшее увеличение содержания полимера в исходном сырье приводит к увеличению данного показателя.

Таблица 3.10 – Результаты дилатометрического анализа прокаленных образцов игольчатого кокса по ASTM D 6745

Показатель КТЛР от 40 до 500 °С, $10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Опыт №			
	1	3	4	5
при 40 °С	25,097	24,450	7,339	-10,430
при 200 °С	4,814	14,006	14,144	11,878
при 300 °С	-19,204	8,924	5,732	6,958
при 400 °С	10,510	12,511	8,159	11,320
при 500 °С	4,352	5,315	5,144	9,580

Исходя из графика зависимости КТЛР от температуры (рисунок 3.8), наименьшую деформацию во всем диапазоне температур испытывает образец с добавлением 10 % масс. полистирола. Полученная закономерность сохраняется до температуры $\sim 480 \text{ } ^\circ\text{C}$.

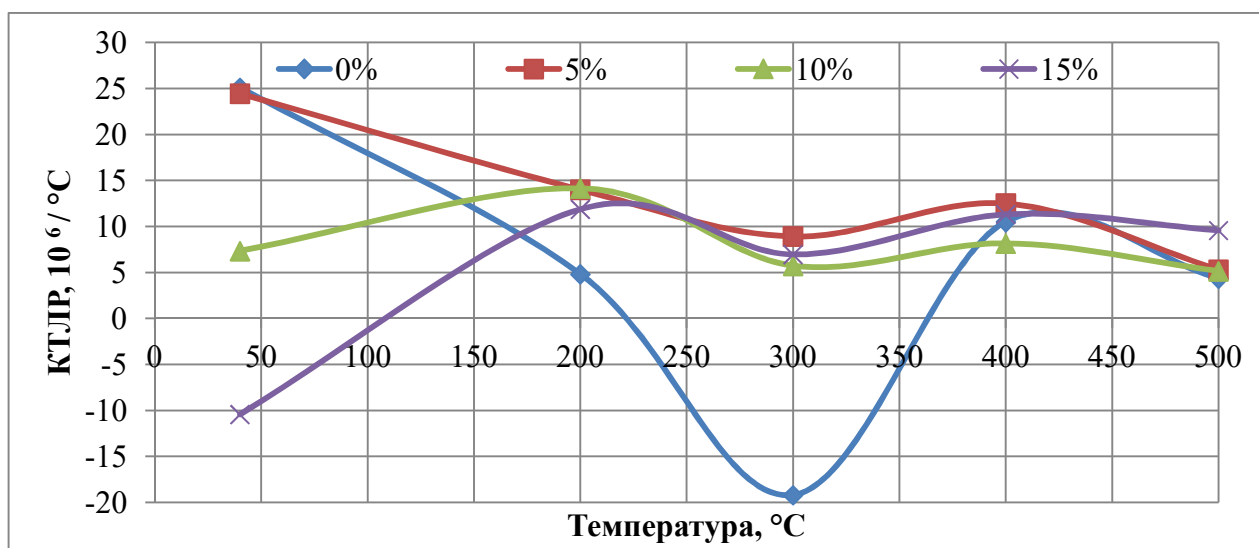


Рисунок 3.8 – График зависимости коэффициента термического линейного расширения от температуры

Для полученных в опытах № 1-5 прокаленных коксов изменение значения балла микроструктуры, КТЛР, характеристики кристаллической решетки имеют экстремальный характер с экстремумом при концентрации полистирола 10 % масс. (рисунок 3.9).

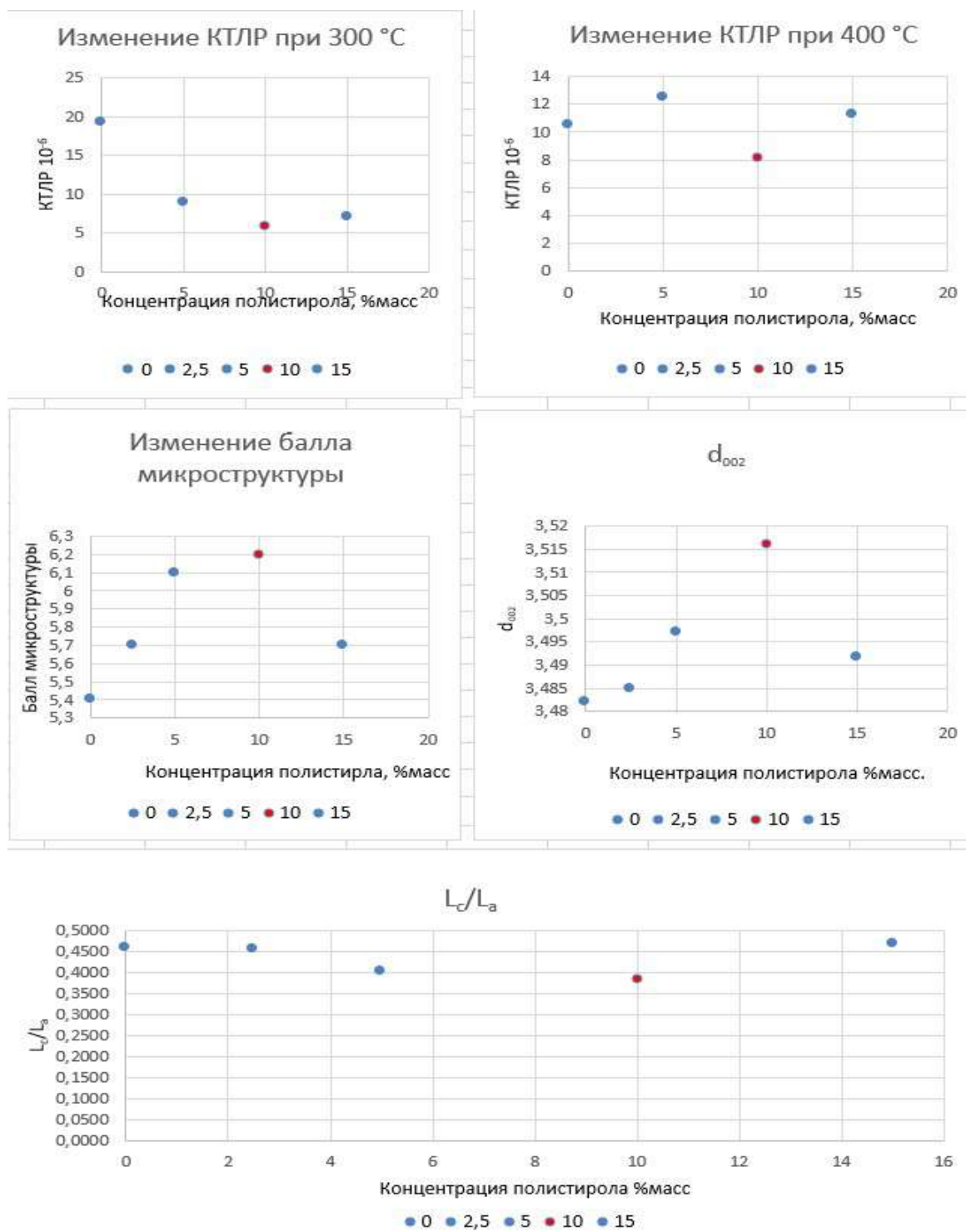


Рисунок 3.9 – Зависимость показателей качества прокаленных коксов из полимер-модифицированного сырья от концентрации полистирола [75]

Таким образом, структура игольчатого кокса улучшается с увеличением доли полистирола в исходном сырье до 10 % масс., а при дальнейшем увеличении концентрации полимера (до 15 %масс.) наблюдается ухудшение морфологии. Поскольку для формирования

анизотропной структуры необходимы длительное существование пластического состояния жидкой фазы и ее низкая вязкость, то данная зависимость может быть объяснена значительным увеличением вязкости системы за счет добавления большой концентрации полистирола. Лимитирующей стадией для жидкофазного термолиза является диффузия, которая затрудняется при значительном увеличении вязкости системы, при этом наблюдается ухудшение роста и развития мезофазы за счет терминации коалиценции мезофазных сфер и торможения деформации данных сфер конвективными потоками. Таким образом показано, что высоковязкая среда неблагоприятна для формирования анизотропной структуры.

3.4 Выводы по главе 3

Исходя из изучения морфологии синтезированных прокаленных игольчатых коксов, а также физико-химических свойств, наиболее благоприятным сырьем из исследуемых в данной работе для выработки структурированного игольчатого кокса является декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга Г1 (опыты 1-5), о чем также свидетельствует его углеводородный состав (низкая доля парафино-нафтеновых углеводородов 7,57 % масс. и высокая доля ароматики 88,14 % масс.).

Прокаленные коксы полученные из декантоля Г2 обладают развитой анизотропной структурой, однако степень структурированности ниже, чем у прокаленных коксов из сырья Г1. При этом с увеличением доли полистирола в базовом сырье Г2 от 0 до 15 % масс. наблюдается улучшение морфологии во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Коксы, полученные из двух видов тяжелой смолы пиролиза, обладают лепестковой структурой, частично переходящей в волокнистую с увеличением доли полистирола в базовом сырье. С увеличением доли полистирола в базовом сырье СГБ и СБ от 0 до 15 % масс. наблюдается улучшение морфологии во всем диапазоне концентраций, однако доля анизотропных структур не высока. Что объясняется высокой долей асфальтенов в базовом сырье 10-11 % масс. При использовании в качестве базового сырья СГБ, наибольшей доли ориентированной фазы удалось достигнуть в смеси с 15 % масс. полистирола.

При коксовании декантоля с добавкой полистирола в количестве от 0 до 15 % масс. при температурном режиме 495-505 °С и избыточном давлении 0,35 МПа и последующей прокалке образцов при температуре 1250 °С в инертной среде были получены образцы игольчатых коксов с баллом микроструктуры от 5,7 до 6,2. При концентрациях полистирола 5 и 10 % масс. балл микроструктуры коксов соответствует премиальным маркам.

Обнаружена экстремальная зависимость формирования структуры игольчатого кокса от количества добавляемого полистирола с максимумом при концентрации полистирола в смеси 10 % масс. Данная зависимость также подтверждается такими показателями качества

игольчатых коксов как балл микроструктуры, результатами рентгеноструктурного анализа и морфологией поверхности, оцененной сканирующей электронной микроскопией.

Экстремальная зависимость объясняется значительным увеличением вязкости системы при добавлении 15 % масс. (более 10 % масс.) полистирола (динамическая вязкость при 50 °С системы, состоящей на 85 % масс. из декнтюля и на 15 % масс. из полистирола - 98200 МПа·с).

На основе проведенных исследований полученных 14 образцов прокаленных игольчатых коксов, образец № 4, синтезированный из смеси Г1 с 10 % масс. полистирола имеет наиболее развитую анизотропию волокон, кристаллическую структуру, а также обладает наилучшими физико-химическими свойствами.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

4.1 Сравнительный анализ полученного игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья с промышленно применяемыми аналогами

Синтезированный прокаленный игольчатый кокс, полученный из сырья Г1 в смеси с 10 %масс. полистирола, обладающий наилучшей морфологией и наименьшим КТЛР среди полученных лабораторных образцов, был сопоставлен с промышленными прокаленными образцами игольчатых коксов, применяемых для изготовления графитированных электродов металлургических печей на углеграфитовых предприятиях в России.

Результаты исследования микроструктуры игольчатых коксов и соответствующие им баллы (ГОСТ 26132-84) представлены в таблице 4.1. По сходству полученных изображений и оценке результатов анализа баллов микроструктуры все исследуемые образцы были классифицированы на три группы [8, 76].



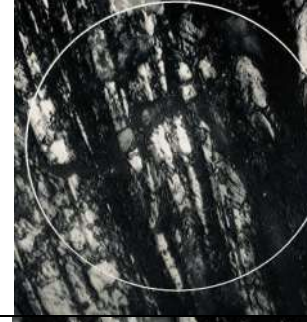

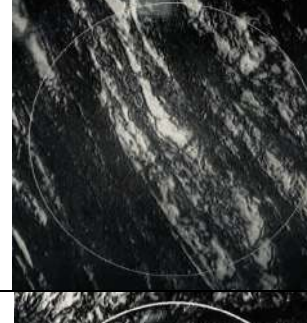



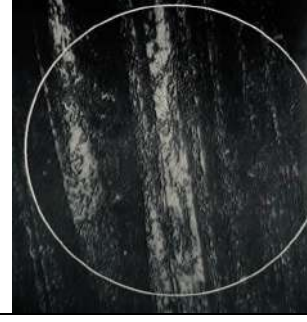
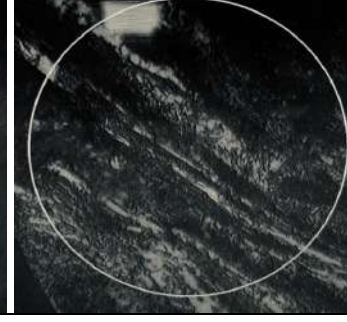
Группа 1. Наивысший балл микроструктуры имеют образцы игольчатых коксов № 4, Пром-1, Пром-2 (Великобритания) и составляют для № 4 – 6,15 баллов, для Пром-1 – 6,08 баллов и Пром-2 – 6,05 баллов, при этом исследованные образцы имеют близкую к среднеигольчатой структуру с преобладанием групп ориентированных волокон.

Группа 2. Образец игольчатого кокса, Пром-7 из нефтяного отечественного сырья, имеет схожую структуру с зарубежными Японскими аналогами, полученными из пекового сырья (Пром-5 и Пром-6). Однако три данных образца, в сравнении с остальными, имеют самый низкий балл микроструктуры (5,25-5,33 балла) с наличием групп ориентированных мелкоигольчатых областей.

Группа 3. Образцы игольчатых коксов Пром-3 и Пром-4 имеют балл микроструктуры 5,68 и 5,71 соответственно, характеризуются среднеигольчатой структурой с наличием групп ориентированных волокон. По результатам оценки микроструктуры оптическим методом коксы данной группы занимают промежуточное положение между коксами Группы 1 и 2.

Идентификация и описание исследуемых образцов игольчатых коксов методом сканирующей электронной микроскопии было выполнено в соответствии с номенклатурой, приведенной в работе [145]. Полученные представительные изображения игольчатых коксов, на основании которых проводилась оценка их морфологии, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Оценка микроструктуры игольчатых коксов по ГОСТ 26132-84

Наименование	Производитель	Балл микроструктуры	Типичная структура характерная для образца	
№4	Россия (Горный ун-т)	6,15		
Пром-1	США	6,08		
Пром-2	США	6,05		
Пром-3	Япония	5,68		
Пром-4	Китай	5,71		

Продолжение таблицы 4.1







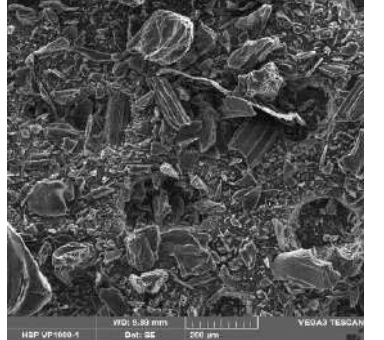
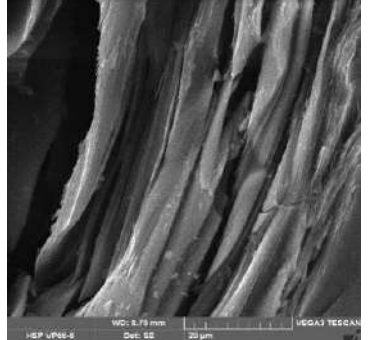
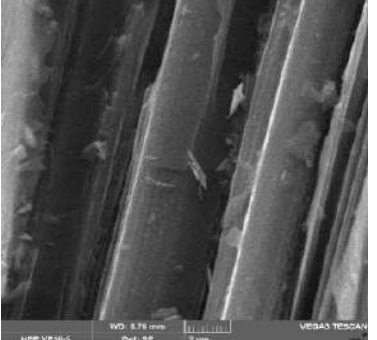
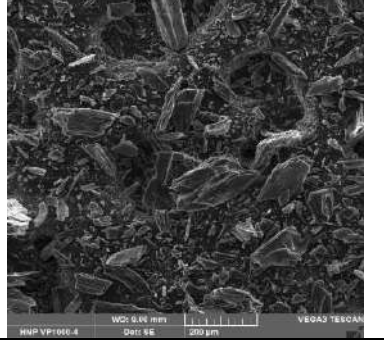
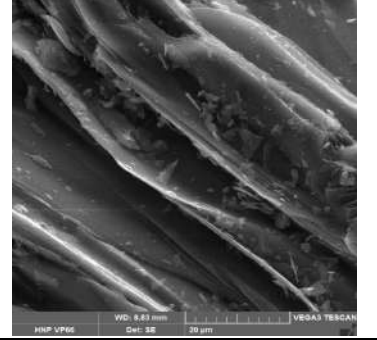
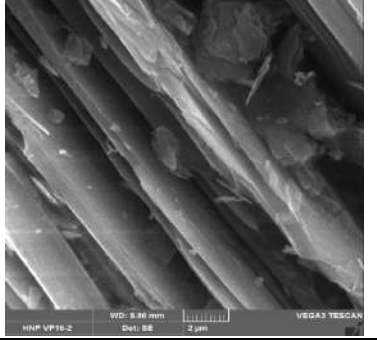
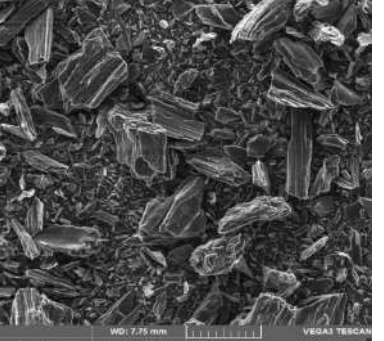
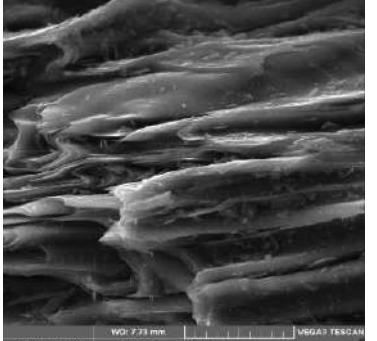
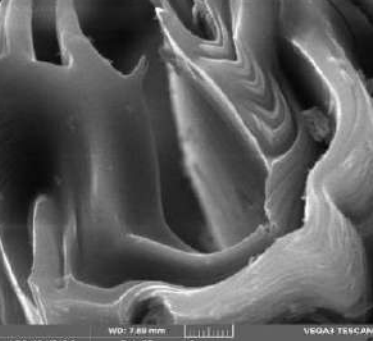
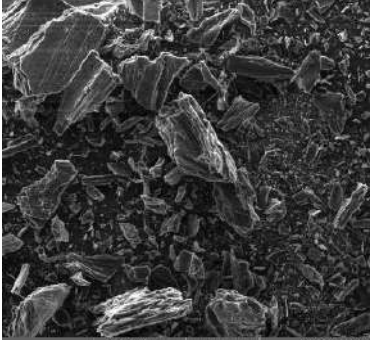
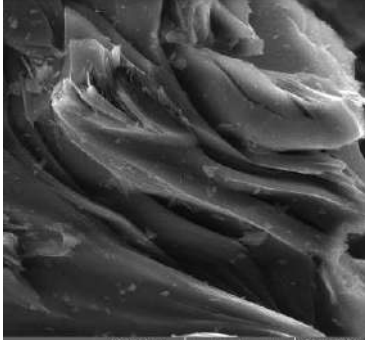
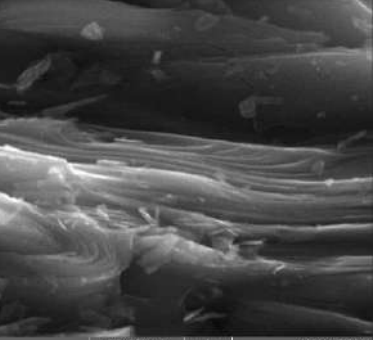
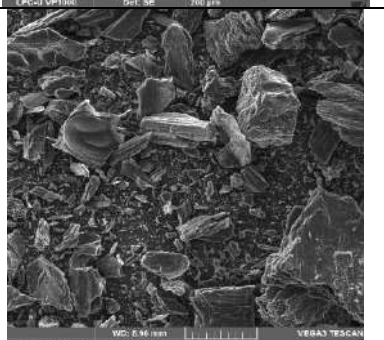
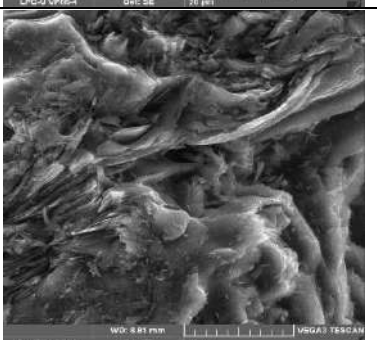
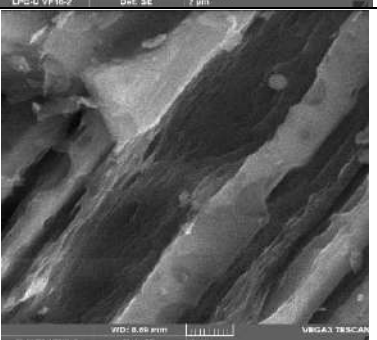
Наименование	Производитель	Балл микро-структуры	Типичная структура характерная для образца	
Пром-5	Япония	5,33		
Пром-6	Япония	5,25		
Пром-7	Россия	5,33		

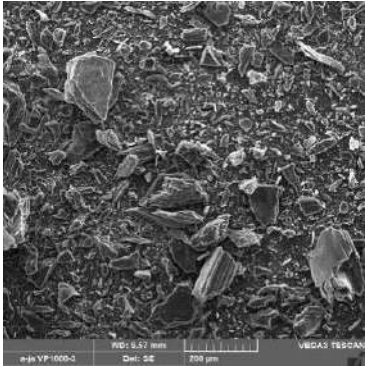
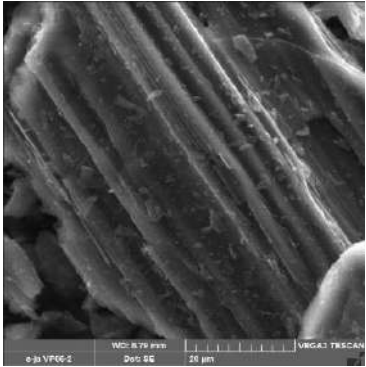
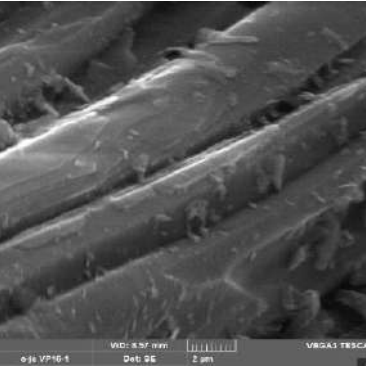
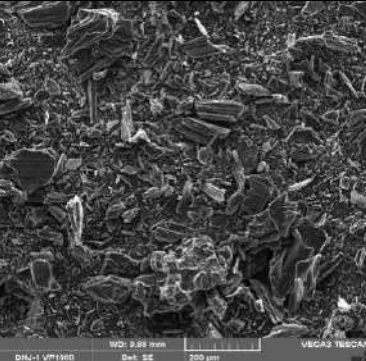
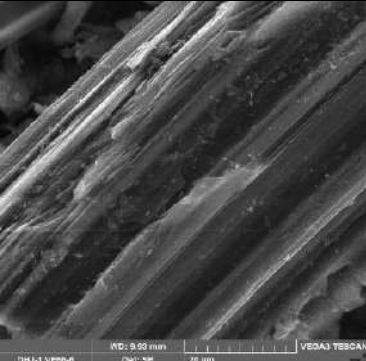
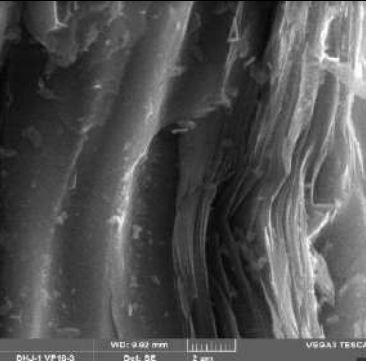
Таблица 4.2 – Оценка микроструктуры игольчатых коксов методом сканирующей электронной микроскопии

Образец	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
Группа 1			
№4			

Продолжение таблицы 4.2

Образец	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
Пром-1	 <p>WD: 5.93 mm Det: SE 200 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 5.73 mm Det: SE 20 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 5.76 mm Det: SE 2 μm VEGA3 TESCAN</p>
Пром-2	 <p>WD: 5.16 mm Det: SE 200 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 4.83 mm Det: SE 20 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 5.88 mm Det: SE 2 μm VEGA3 TESCAN</p>
Группа 2			
Пром-5	 <p>WD: 7.75 mm Det: SE 200 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 7.73 mm Det: SE 20 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 7.89 mm Det: SE 2 μm VEGA3 TESCAN</p>
Пром-6	 <p>WD: 7.80 mm Det: SE 200 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 7.66 mm Det: SE 20 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 7.93 mm Det: SE 2 μm VEGA3 TESCAN</p>
Пром-7	 <p>WD: 5.36 mm Det: SE 200 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 5.81 mm Det: SE 20 μm VEGA3 TESCAN</p>	 <p>WD: 5.50 mm Det: SE 2 μm VEGA3 TESCAN</p>

Продолжение таблицы 4.2

Образец	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
Группа 3			
Пром-3			
Пром-4			

Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии позволяет классифицировать полученные изображения исследуемых образцов игольчатых коксов на три группы, которые по распределенным в них образцам полностью идентичны группам, полученным в результате оптической микроскопии [8].

Группа 1. Образцы игольчатого кокса Пром-1, Пром-2 и №4 обладают поточной доменной анизотропией структур и характеризуются супер-премиальной для Пром-1 и № 4 и премиальной для Пром-2 структурами. Образец Пром-1 и №4 имеют преобладающую ламеллярную анизотропию, имеются редкие области нарушения структуры волокна, линейности ламелей и их закруглений. В исследуемой области практически отсутствуют изотропные включения.

Группа 2. Образцы коксов Пром-7, Пром-5 и Пром-6 обладают пограничной игольчатой структурой. Имеют многие характеристики анизотропной (волокнистой / игольчатой) структуры, однако также демонстрируют прерывание волокнистой структуры и переход к мозаичной, вследствие протекания преждевременного коксования массы. В целом три образца обладают направленной волокнистостью с наличием круговой анизотропии и наблюдаемыми изотропными включениями.

Группа 3. Образцы Пром-3 и Пром-4 характеризуются поточной волокнистой структурой и регулярной игольчатой морфологией. Наблюдается в основном ламеллярная и реже

сферическая симметрия, присутствуют области с неполным вытягиванием волокна и нарушением структуры. Доля изотропии незначительно выше, чем у Пром-1 и Пром-2.

В результате исследования образцов игольчатых коксов методом комбинационного рассеяния получено восемь схожих КР-спектров (рисунок 4.1) с двумя характерными полосами поглощения в области 1360 см^{-1} и 1580 см^{-1} [164].

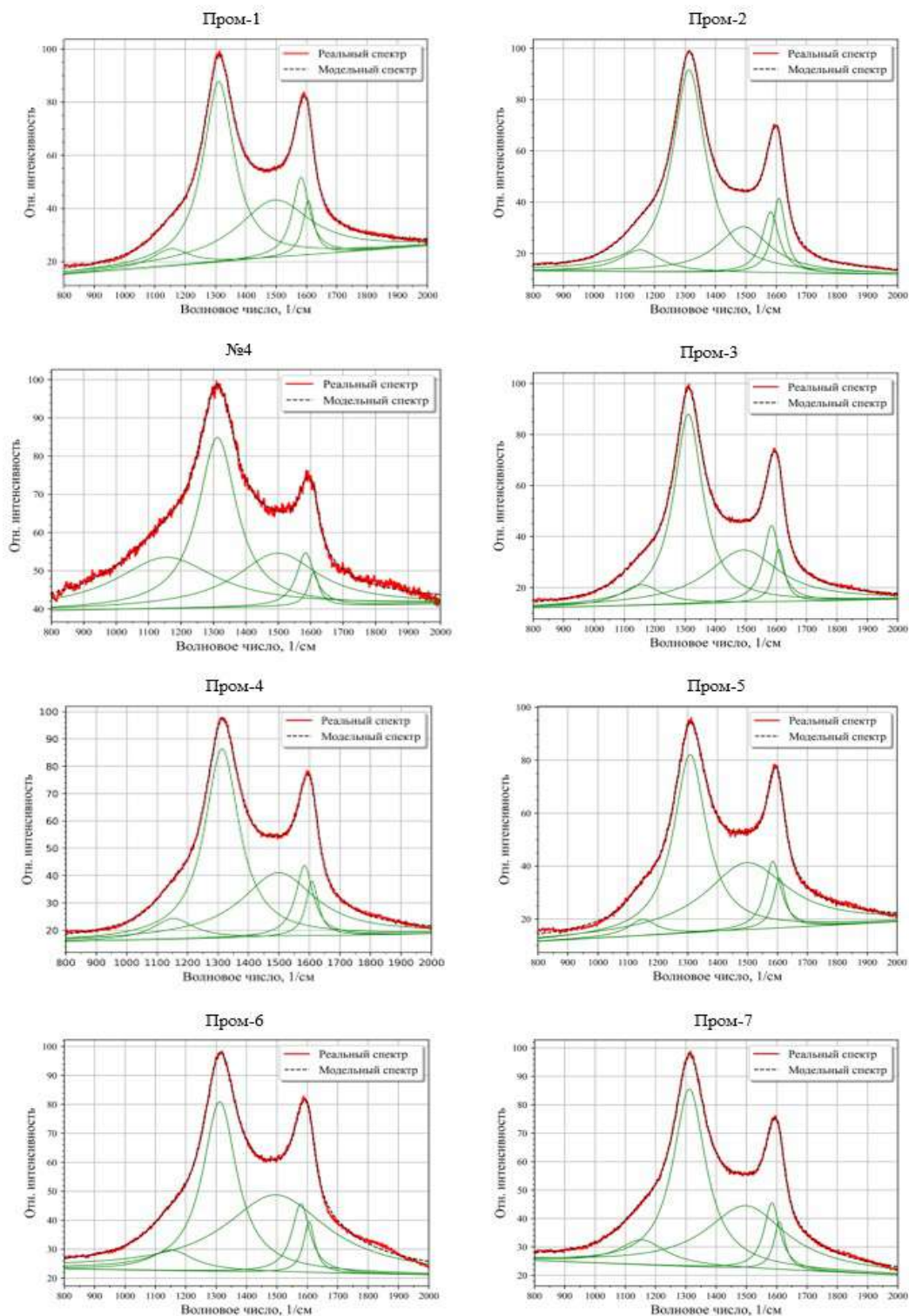


Рисунок 4.1 – Спектры комбинационного рассеяния образцов игольчатого кокса [76]

На основании результатов интегрирования полученных пиков (D1, D2, D3, D4, G) рассчитаны их площади и выполнена полуколичественная оценка доли каждой фазы в образцах исследуемых прокаленных игольчатых коксов (таблица 4.3) [76].

Таблица 4.3 – Параметры Рамановской спектроскопии игольчатых коксов

Образец	Пик	Площадь пика	Сумм. площ. пиков ($S_{общ}$)	Доля аморфной фазы		Доля идеальной графитовой фазы		Доля разориентированной графитовой фазы	
				Ед. ($S_{ам}$)	%	Ед. ($S_{иг}$)	%	Ед. ($S_{рг}$)	%
Пром-1	D1	15311,09	27277,76	5265,19	19,30	2417,50	8,86	19595,07	71,84
	D2	2316,38							
	D3	5265,19							
	D4	1967,59							
	G	2417,50							
Пром-2	D1	12361,05	26553,28	8490,79	31,98	2953,58	11,12	15108,91	56,90
	D2	1406,17							
	D3	8490,79							
	D4	1341,70							
	G	2953,58							
№4	D1	1312,53	23065,04	5670,54	24,59	1404,50	6,10	15990,00	69,33
	D2	1609,00							
	D3	1498,00							
	D4	1154,77							
	G	1584,31							
Пром-3	D1	12717,52	26807,29	7859,64	29,32	2975,35	11,10	15972,30	59,58
	D2	1392,46							
	D3	7859,64							
	D4	1862,32							
	G	2975,35							
Пром-4	D1	13813,86	28899,55	9175,03	31,75	2716,79	9,40	17007,73	58,85
	D2	1505,08							
	D3	9175,03							
	D4	1688,79							
	G	2716,79							
Пром-5	D1	13055,80	28943,31	10997,82	38,00	2467,89	8,53	15477,60	53,48
	D2	1403,25							
	D3	10997,82							
	D4	1018,55							
	G	2467,89							
Пром-6	D1	11564,68	30683,96	13535,15	44,11	2585,87	8,43	14562,94	47,46
	D2	1226,33							
	D3	13535,15							
	D4	1771,93							
	G	2585,87							
Пром-7	D1	11945,77	26978,33	9314,34	34,53	1610,00	5,97	16053,98	59,51
	D2	1810,39							
	D3	9314,34							
	D4	2297,82							
	G	1610,00							

Все образцы игольчатых коксов представлены аморфной фазой ($S_{ам}/S_{общее}$), идеальной графитовой фазой ($S_{иг}/S_{общ}$) и разориентированной графитовой фазой по различным осям симметрии ($S_{рг}/S_{общ}$). С точки зрения применения игольчатого кокса для производства электродных материалов для ДСП наиболее целесообразной является оценка доли аморфной фазы в углеродном материале, поскольку именно изотропная (или аморфная) фаза в коксе оказывает наиболее отрицательный эффект на проводящие свойства углеродного материала. Меньшую долю ($S_{ам}/S_{общ}$) аморфной труднографитируемой фазы содержат образцы коксов Пром-1 – 19,30 %, и № 4 – 24,59 %, Пром-3 – 29,32 %, Пром-4 и Пром-2 ~ 32,00 %, что свидетельствует об их наилучшем качестве и коррелирует с данными, полученными при изучении морфологии образцов игольчатых коксов оптической и электронной сканирующей микроскопией (Группы 1 и 3). Все образцы игольчатых коксов представлены в основном графитовой фазой, однако значительная ее доля является разориентированной. Данный факт свидетельствует о преобладающей турбостратной структуре в прокаленных образцах игольчатых коксов, что вызвано незавершенной стадией графитации коксов.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что все исследуемые образцы прокаленных игольчатых коксов обладают характерными графитовыми пиками, которые соответствуют дифракционным углам Брэгга (002), (100) и (004) (рисунок 4.2). Для всех образцов игольчатых коксов рефлекс (002) представлен симметричным узким пиком, что свидетельствует об их высокой степени графитации. Рефлекс (100) представлен широкой размытой полосой, что свидетельствует о нарушении ориентации графеновых слоев и преобладании турбостратной структуры углеродного материала [88], что согласуется с результатами КР-спектроскопии, на основании которой доля разориентированной графитовой фазы в прокаленных игольчатых коксах составила 57-72 %. Наличие на рентгенограмме пиков (002) и (004) свидетельствует о наличии симметрии по оси «с» перпендикулярной к гексагональным плоскостям графита. Поскольку нормирование интенсивностей происходило по пику (002), то возможно оценить только симметрию и форму данного пика. На основании значений полуширины данных пиков рассчитаны основные параметры кристаллической решетки игольчатых коксов L_c – средняя высота кристаллитов, L_a – средний диаметр кристаллитов и d_{002} и d_{100} – межплоскостные расстояния, которые представлены в таблице 4.4. Образец №4 характеризуется меньшим размером кристаллита по оси (002), вследствие чего наблюдается большее значение межплоскостного расстояния (d_{002}), по сравнению с промышленными образцами. Однако, по оси (100) значение L_a для лабораторного образца значительно выше, чем у промышленных, что свидетельствует о большем развитии кристаллита по оси (100).

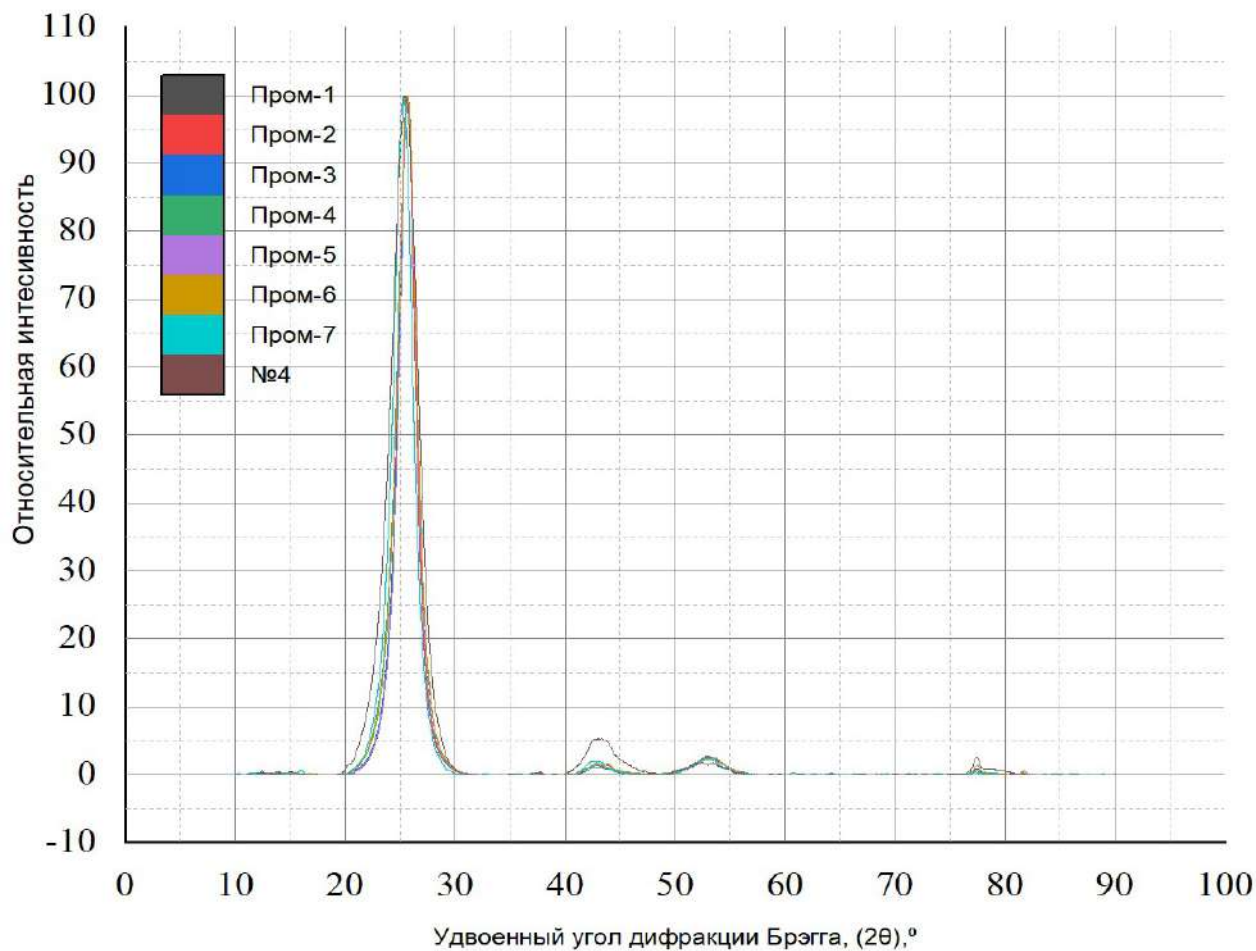


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы образцов игольчатых коксов

Таблица 4.4 – Параметры кристаллической решетки образцов игольчатых коксов

Шифр образца	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)			
	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$
Пром-1	25,7000	1,8146	3,4636	44,4053	42,8400	2,4600	2,1092	71,0368
Пром-2	25,6200	1,8347	3,4742	43,9128	42,5200	2,4800	2,1244	70,3853
№4	25,3100	2,3700	3,5161	34,0325	42,7600	1,9700	2,1130	88,7623
Пром-3	25,7000	1,8948	3,4636	42,5252	42,7000	2,4800	2,1158	70,4284
Пром-4	25,6600	2,0753	3,4689	38,8245	43,0600	2,5400	2,0990	68,8445
Пром-5	25,7000	1,8146	3,4636	44,4053	42,9000	2,6000	2,1064	67,2141
Пром-6	25,6800	2,0753	3,4662	38,8260	42,8800	2,5800	2,1074	67,7320
Пром-7	25,3200	2,0552	3,5147	39,1769	42,4600	2,2356	2,2400	77,9388

Физико-химические свойства исследуемых образцов игольчатых коксов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Физико-химические свойства образцов прокаленных игольчатых коксов

Параметры	Значения для марки							
	Пром-1	Пром-2	№4	Пром-3	Пром-4	Пром-5	Пром-6	Пром-7
Действительная плотность, г/см ³	2,14	2,12	2,14	2,13	2,13	2,13	2,13	2,14
Зольность, %	0,10	0,08	0,04	0,08	0,06	0,07	0,08	0,44
Влажность, %	0,30	0,40	0,06	0,17	0,05	0,19	0,10	0,1
Содержание серы, %	0,26	0,27	0,14	0,28	0,42	0,29	0,29	0,22
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	554	610	485	537	480	506	532	483

Исходя из представленных физико-химических свойств прокаленных игольчатых коксов все образцы, представленные в таблице 4.5, соответствуют требованиям, предъявляемым к данному типу углеродного материала, для производства графитированных электродов ДСП, однако у образца №7 наблюдается повышенная зольность. Наиболее важными физико-химическими характеристиками игольчатого кокса являются КТЛР и УЭС (оценка КТЛР представлена в разделе 4.3). В случае с УЭС, для всех образцов игольчатых коксов значения электросопротивления лежат в интервале от 300 до 800 мкОм·м, что является характерным для игольчатых коксов [167].

4.2 Изготовление углеграфитового обожженного электрода

Углекоксовый композит для производства графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей представляет собой смесь высококачественного игольчатого кокса, доля которого составляет около 85 %, связующего, в качестве которого выступает каменноугольный пек и пропитки (доля связующего и пропитки суммарно составляет около 15 %.) Основные эксплуатационные характеристики графитированного электрода определяются качеством игольчатого кокса, поэтому обеспечение в композите как можно большей доли анизотропного кокса является важной задачей с одной стороны, с другой стороны, низкая доля связующего пека приводит к растрескиванию и рассыпанию массы после прессования и обжига. С целью определения оптимального количества связующего материала в углекоксовом

композите проведена серия испытаний с использованием различной концентрации пека в композите (12, 13 и 14 % масс.).

Смешение игольчатого кокса со среднетемпературным пеком осуществлялось при повышенной температуре и перемешивании, для обеспечения эффективного распределения связующего по объему коксовой шихты и заполнения пор.

1) Для смешения игольчатого кокса с среднетемпературным пеком, использовались две фракции игольчатого кокса менее 0,5 мм – 50 % и фракция 0,5-1 мм – 50 %, а также среднетемпературный пек – связующее (рисунок 4.3).

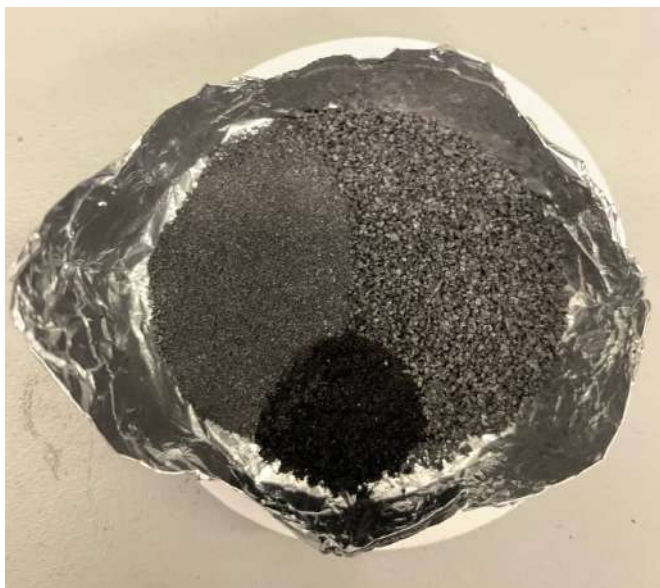


Рисунок 4.3 – Приготовление шихты для горячего смешивания

2) Нагрев полученной смеси до температуры 135 °С при постоянном перемешивании (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Нагрев шихты до температуры смешения

3) Перемешивание игольчатого кокса с среднетемпературным пеком в течение 40 мин при температуре 135 °С (рисунок 4.5).

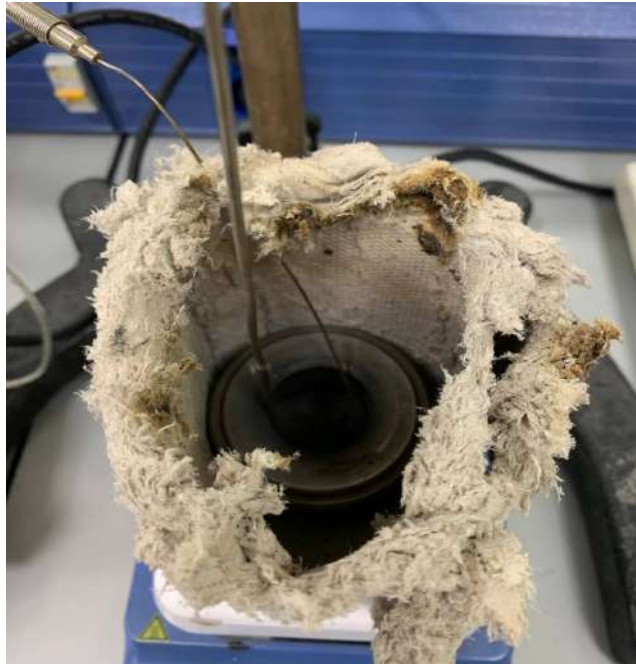


Рисунок 4.5 – Горячее смешение шихты

4) Прессовка полученной композитной смеси при температуре 125 °С в течение 10 минут давлением 300 кгс/см².


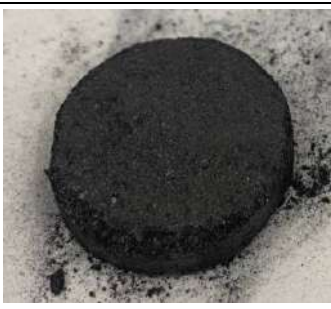

5) Выпрессовка заготовок средним размером таблетки диаметром D=3,2 см и высотой H=6,2 см (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6 – Пример сформованного углекоксого композита

В таблице 4.5 представлен характеристики концентраций пека в углекоксогом композите, необходимой для формирования электродной массы.

Таблица 4.5 – Параметры формовки углекоксового композита с промышленным образцом игольчатого кокса

Параметры	Углеродистые композиты		
	12,0	13,0	14,0
Доля связующего, % масс.	12,0	13,0	14,0
Доля фракции <0,5 мм, % масс.	44,0	43,5	43,0
Доля фракции 0,5-1 мм, % масс.	44,0	43,5	43,0
Температура смешивания шихты, °С	135-140	135-140	135-140
Время горячего смешивания, мин	40	40	40
Время прессования, мин	10	10	10
Визуализация результатов прессования			

С целью подбора оптимальной концентрации связующего пека в углекоксовом композите использовался промышленный образец игольчатого кокса (Пром-1), обладающий наилучшими характеристиками. При добавлении в композит 12,0 % масс. связующего пека наблюдается рассыпание образца после выпрессовывания таблетки из пресс-формы. При концентрации связующего пека 13,0 % масс. полученная таблетка сохраняет форму, однако наблюдается осыпание краев таблетки и ссыпание части коксового материала, что свидетельствует о недостаточном количестве связующего. При концентрации связующего пека в углекоксовом композите 14 % масс. наблюдается формовка образца без осыпания коксового материала с поверхности и без осыпания краев таблетки.

Таким образом, оптимальная концентрация связующего материала в углекоксовом композите составила 14 % масс. Превышение концентрации 14 % масс. может неблагоприятно

сказаться на эксплуатационных характеристиках готового электрода, поскольку связующий пек вносит в композит дополнительное количество аморфной – труднографитируемой фазы.

В таблице 4.6 представлены режимные параметры и результаты формовки углекоковых композитов с использованием полученных при полимерной модификации сырья полистиролом игольчатых коксов с концентрацией связующего материала 14 % масс.

Таблица 4.6 – режимные параметры и результаты формовки углекоковых композитов с использованием синтезированных образцов игольчатых коксов из модифицированного сырья

Параметры	Э1-0%	Э3-5%	Э4-10%	Э5-15%	ЭПром-1	ЭПром-2
Доля пека – связующего, % масс.	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Доля фракции < 0,5 мм, % масс.	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0
Доля фракции 0,5-1 мм, % масс.	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0
Температура смешивания шихты, °С	135-140	135-140	135-140	135-140	135-140	135-140
Время горячего смешивания, мин	40	40	40	40	40	40
Время прессования, мин	10	10	10	10	10	10
D, мм	31,40	31,10	31,40	31,65	31,40	Не сформовался
H, мм	6,10	6,00	6,25	6,25	6,30	
Масса, г	6,9250	6,8897	6,9312	6,9087	6,8413	

Образцы сформованных углекоковых композитов представлены на рисунке 4.7. Все полученные образцы композитов, кроме ЭПром-2 имеют ровный не осыпанный край, без видимой трещиноватости и без дефектов (при единых условиях формовки). Образец ЭПром-2

растрескался при выгрузке из пресс-формы, что свидетельствует о недостаточной доли связующего пека (14 % масс) для данного типа коксового материала.

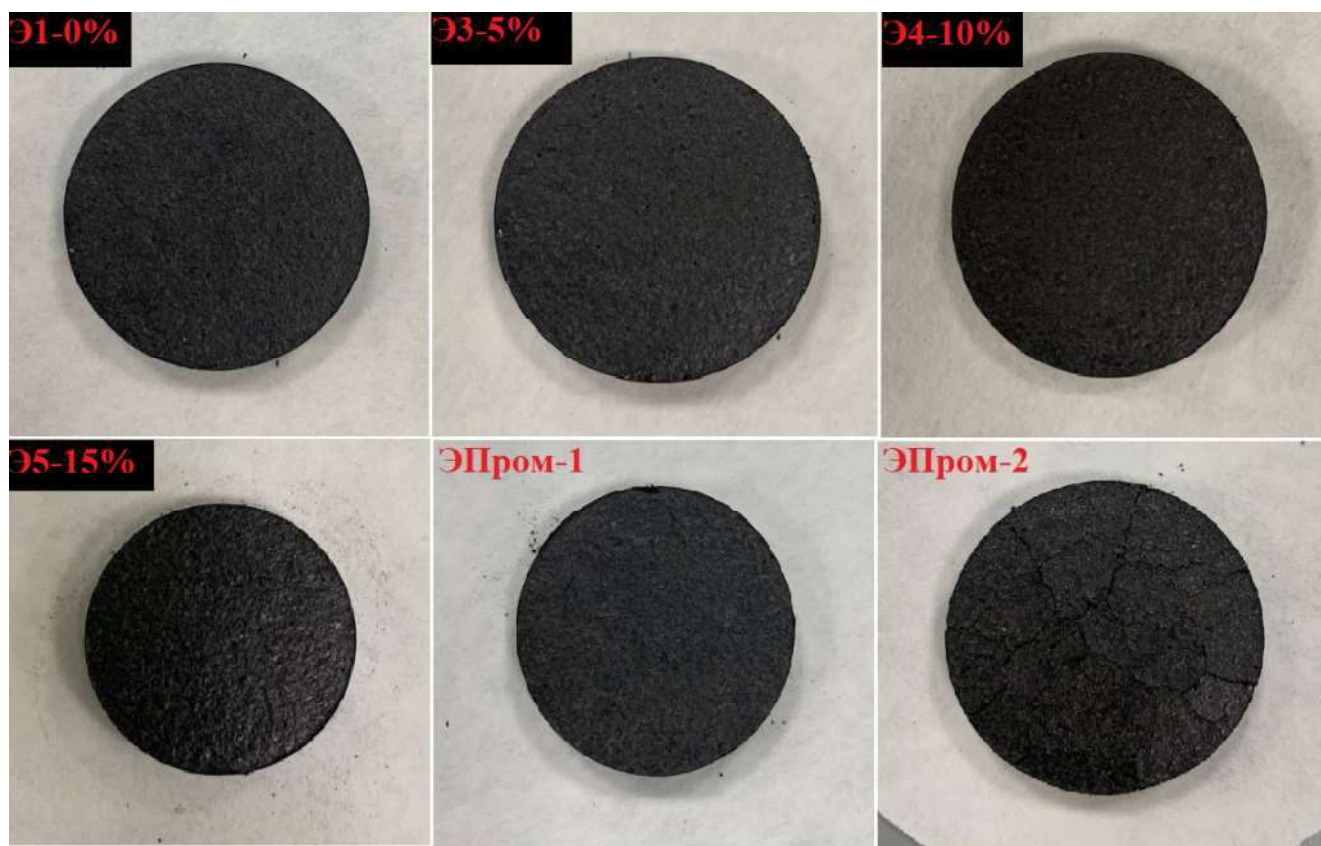


Рисунок 4.7 – Сформованные углекоксовые композиты

Полученные в ходе формовки углеграфитовые композиты в дальнейшем были подвергнуты обжигу при температуре 1100 °С (в течении 4 часов) в слое кокса для обеспечения восстановительной среды во избежание окисления электродов (по схеме, представленной на рисунке 2.5). После обжига была оценена усадка образца электрода, а также потеря массы.

Таблица 4.7 – Оценка потери массы и усадки образцов обожженных электродов

Параметры	Э1-0%	Э3-5%	Э4-10%	Э5-15%	ЭПром-1
D, мм	31,20	30,85	31,10	31,35	31,10
H, мм	6,10	6,00	6,10	6,10	6,20
Общая усадка после обжига, %	1,27	1,60	4,26	4,24	3,46
Масса, г	6,5243	6,5117	6,4528	6,5305	6,3608
Потеря массы после обжига, %	5,79	5,49	6,90	5,47	7,02
Прочность, кгс/см ²	19	26	34	19	21

Потеря массы в ходе обжига для 5 образцов углекоксовых композитов составила 5,47-7,02 %, за счет удаления летучих компонентов связующего среднетемпературного пека в

процессе спекания композита. Общая усадка при этом составила 1,27-4,26 %, без образования трещин и локальных деформаций. Прочностные характеристики электродной массы увеличиваются с повышением доли полистирола в исходном сырье коксования до 10 %масс. и для образца Э4-10% составляет 34 кгс/см², что в 1,6 раз выше чем у образца электрода (ЭПром-1) приготовленного из зарубежного промышленно применяемого игольчатого кокса при тех же условиях формовки.

4.3 Прогнозирование поведения полученных электродов в условиях ДСП

Основным способом прогнозирования поведения электрода в дуговой печи при плавке стали, а также регулирования эксплуатационных характеристик электрода является варьирование качества основного наполнителя – игольчатого кокса, поскольку именно качественные показатели кокса определяют свойства электрода.

На сегодняшний день монополистом в производстве графитированных электродов SHP и UHP в России является ООО «ЭЛ 6». Основные требования представленные «ЭЛ 6» к прокаленному коксу для производства графитированной продукции представлены в таблице 4.8. В данной таблице приведено сравнение показателей качества наилучшего образца игольчатого кокса №4, полученного полимерной модификацией сырья полистиролом в лабораторных условиях.

Таблица 4.8 – Основные физико-механические свойства прокаленного нефтяного кокса для графитированной продукции [21]

Наименование	Ед. измерения	Норма	Показатели лабораторного образца №4
Содержание серы, не более	% масс.	0,5	0,14
Действительная плотность, не менее	г/см ³	2,05	2,14
УЭС, не более	мкОм·м	580	485
Массовая доля золы, не более	% масс.	0,2	0,04
Массовая доля влаги, не более	% масс.	0,5	0,06

Таким образом, на основании сопоставления характеристик по всем физико-механическим свойствам игольчатый кокс, полученный на основе полимер-модифицированного сырья соответствует требованиям к наполнителю для производства графитированных электродов сталеплавильных печей марок SHP и UHP.

Как отмечалось ранее, основными показателем, определяющими марку игольчатого кокса, а также получаемого на его основе графитированного электрода являются коэффициент термического линейного расширения, УЭС и содержание серы влияющие на возможное растрескивание электрода при высоких температурах и токовых нагрузках, а также на возможно допустимые токовые нагрузки на электрод.

Исходя из оценки показателей: содержания серы и УЭС, лабораторный образец №4 полученный из полимер-модифицированного сырья обеспечит электроду свойства необходимые для марки SHP (ЭГПК).

При высоких токовых нагрузках в сверхмощных печах, термическое расширение углеграфитового композита может привести к его растрескиванию и разрушению. С целью оценки КТЛР лабораторного образца №4 в составе сформованного электрода, проведен сравнительный анализ коэффициентов термического линейного расширения образцов Э1-0%, Э3-5%, Э4-10%, Э5-15% приготовленные из прокаленных лабораторных образцов игольчатых коксов с образцом ЭПром-1 приготовленным в тех же условиях из промышленного образца игольчатого кокса, применяемого для производства графитированных электродов SHP/ЭГПК или УНР/ЭГСП (рисунки 4.8-4.12).

Для оценки показателя коэффициента термического линейного расширения обожженных электродов, из основной массы обожженного углекоксового композита вырезаны цилиндрические пробы диаметром около 5,0-5,2 мм и высотой от 5,300 до 5,510 мм. Результаты оценки КТЛР образцов обожженных электродов представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты оценки КТЛР образцов обожженных электродов при температурах оценки по ASTM D 6745

Показатель	Метод	Э1-0%	Э3-5%	Э4-10%	Э5-15%	ЭПром-1
КТЛР от 40 до 500 °С, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		Рис 4.10	Рис 4.11	Рис 4.9	Рис 4.12	Рис 4.8
при 200 °С	ASTM	6,849	5,419	5,483	6,508	4,840
при 300 °С	D 6745	7,314	6,362	6,455	6,574	6,901
при 400 °С		7,276	6,511	5,510	7,362	5,948
при 500 °С		8,051	7,961	6,716	8,372	6,729

Исходя из полученных результатов, наименьшую деформацию при воздействии температуры испытывают обожженные образцы электродов, полученные из лабораторного прокаленного игольчатого кокса №4 и промышленного образца Пром-1, характеризующегося как Super Premium. При максимальном температурном воздействии 500 °С КТЛР образца Э4-

10% составил $6,716 \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а для ЭПром-1 $6,729 \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, при этом оба обожженных образца приготовлены в единых условиях, что позволяет отнести образце кокса №4 к марке Super Premium, исходя из сравнения КТЛР промышленного образца и лабораторного, а также исходя из изучения физико-химических свойств образца №4.

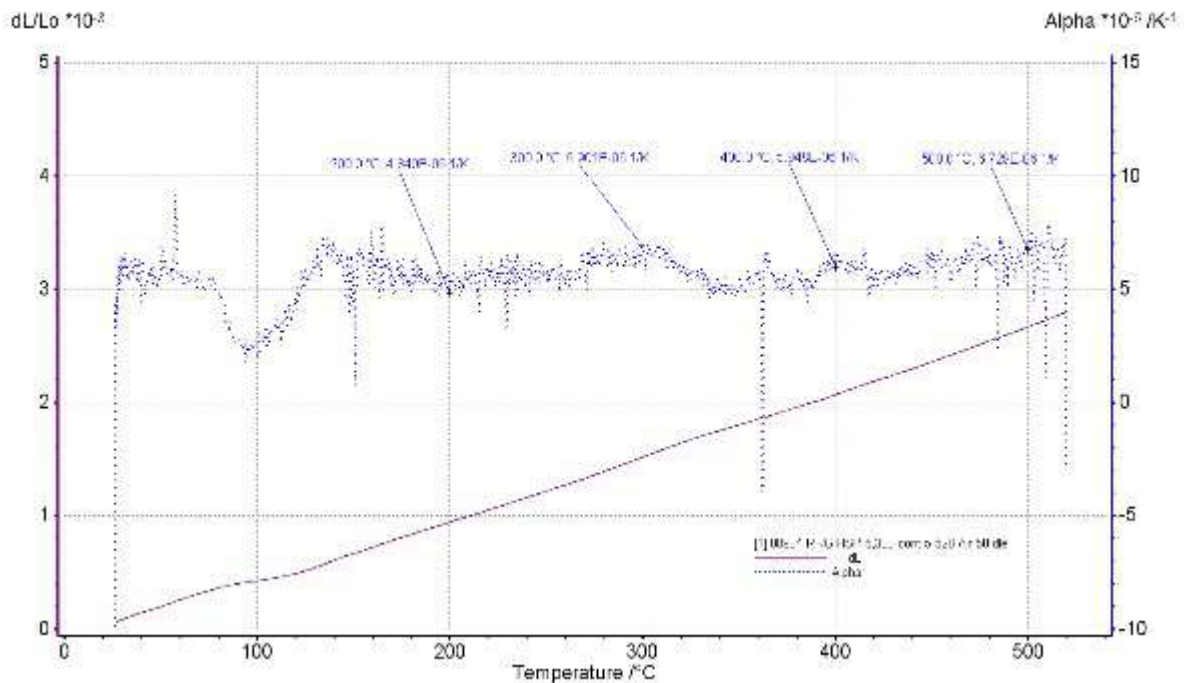


Рисунок 4.8 – Кривые dL/Lo и Alpha, полученные при нагревании цилиндрического образца ЭПром-1 в интервале от 30 до 500°C со скоростью 5°C в минуту.

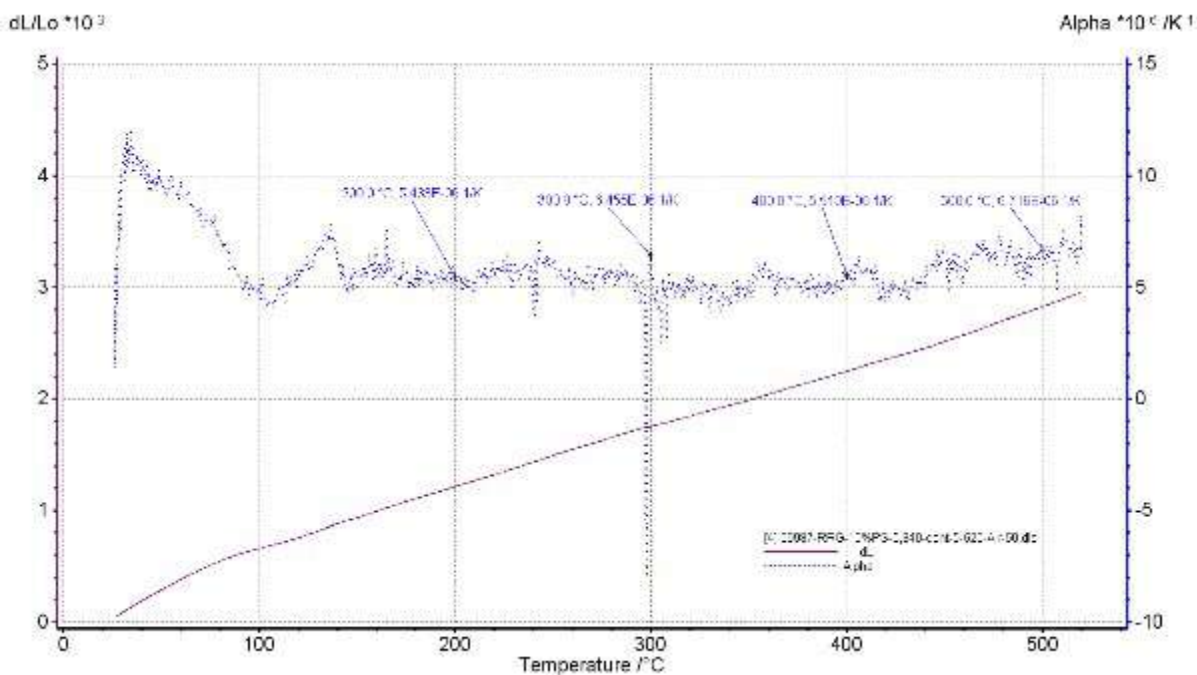


Рисунок 4.9 – Кривые dL/Lo и Alpha, полученные при нагревании цилиндрического образца Э1-10% в интервале от 30 до 500°C со скоростью 5°C в минуту.

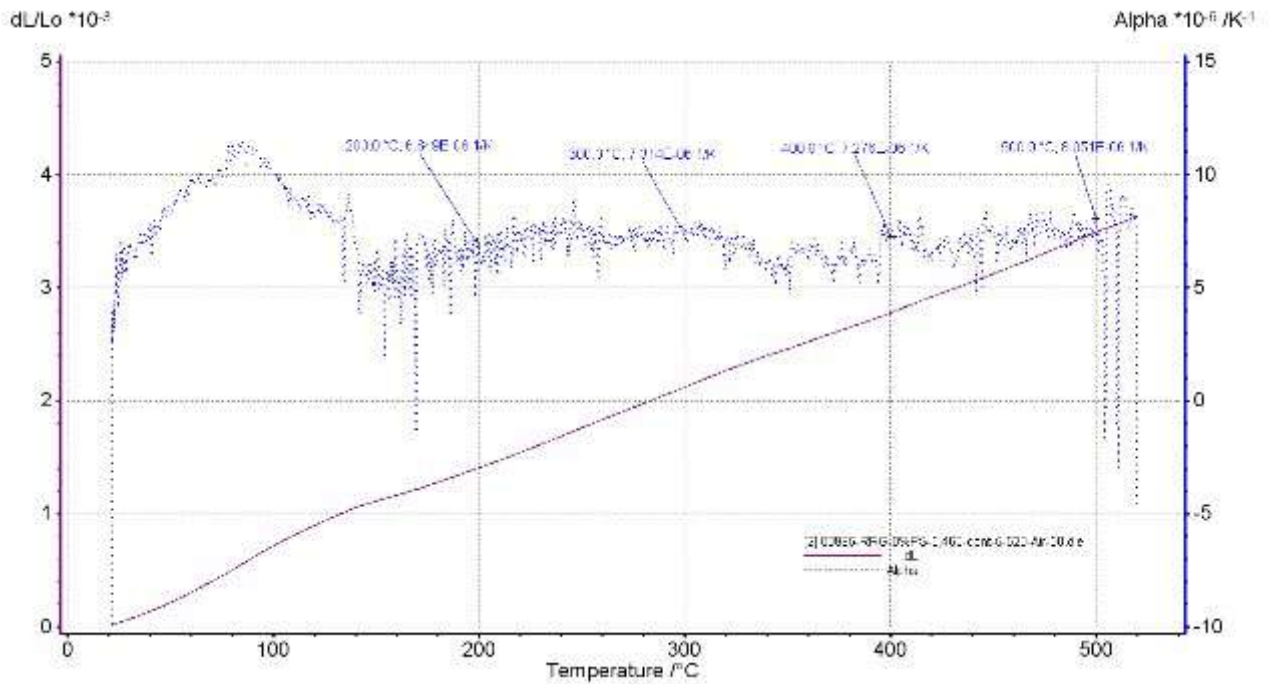


Рисунок 4.10 – Кривые dL/Lo и Alpha , полученные при нагревании цилиндрического образца Э1-0% в интервале от 30 до 500°C со скоростью 5°C в минуту.

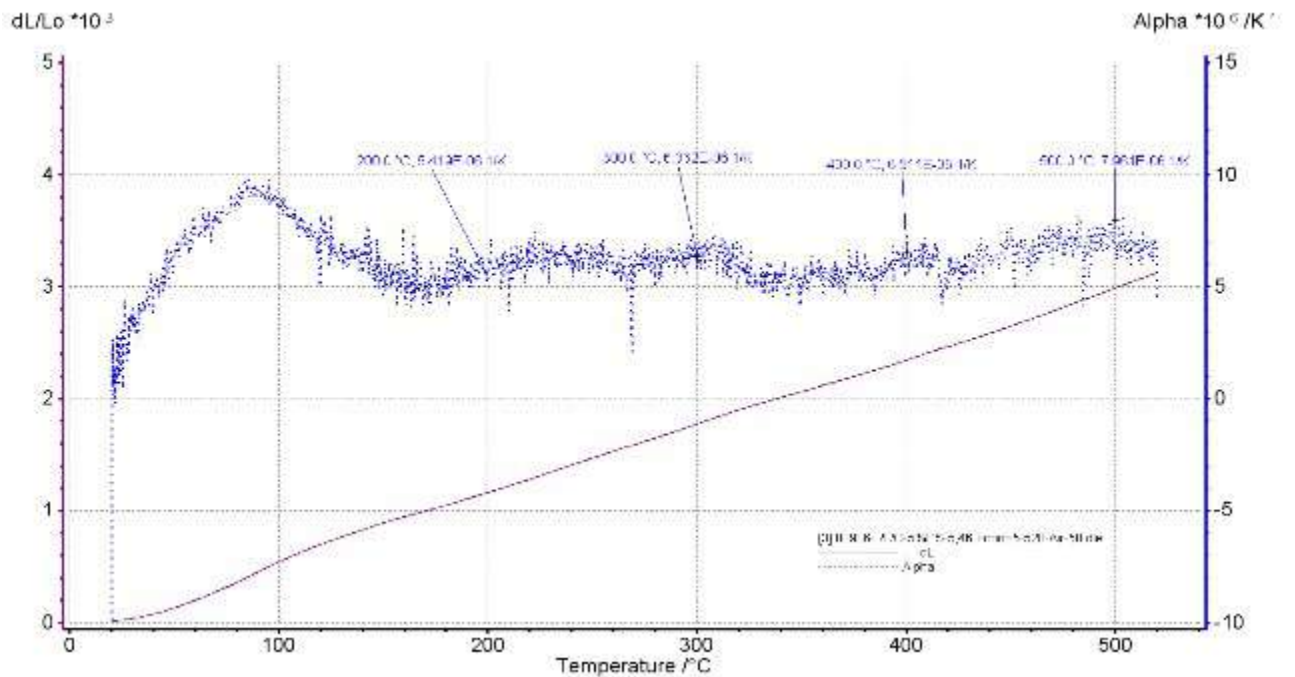


Рисунок 4.11 – Кривые dL/Lo и Alpha , полученные при нагревании цилиндрического образца Э1-5% в интервале от 30 до 500°C со скоростью 5°C в минуту.

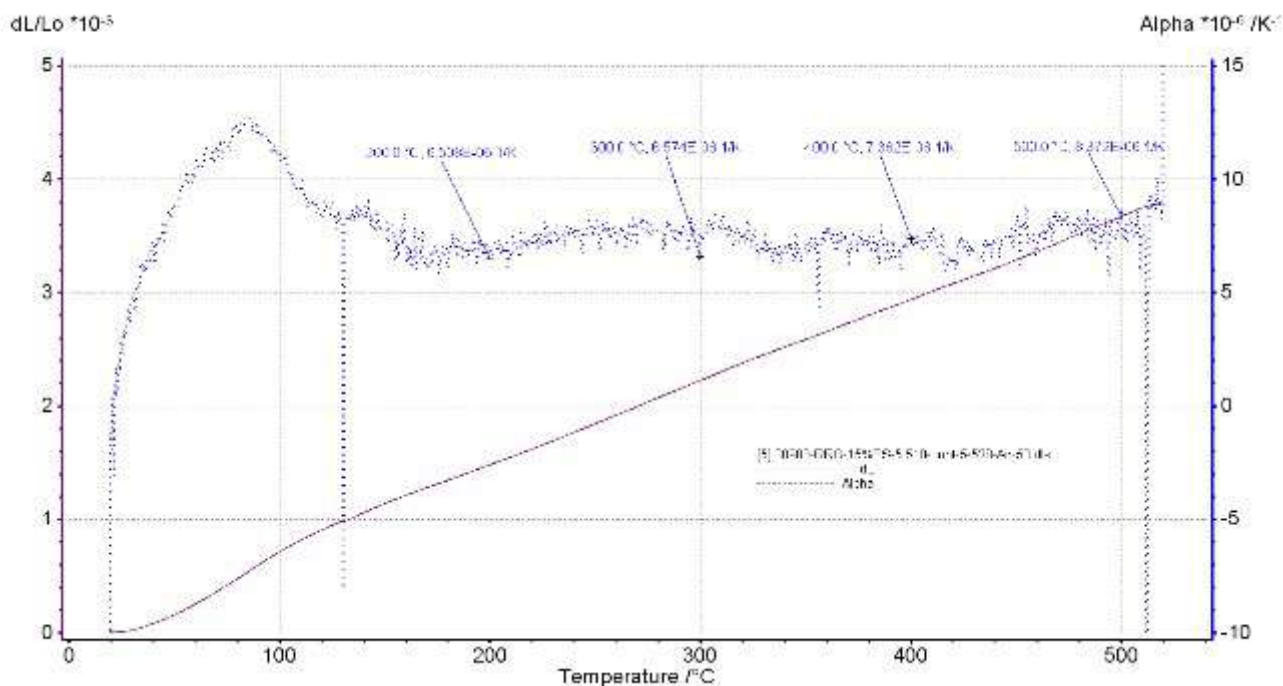


Рисунок 4.12 – Кривые dL/Lo и Alpha, полученные при нагревании цилиндрического образца Э1-15% в интервале от 30 до 500°C со скоростью 5°C в минуту.

При единой технологии приготовления графитированных электродов, качество и марка получаемого электрода напрямую зависит от марки используемого наполнителя – игольчатого кокса. Переходные сорта игольчатого кокса (Intermediate) используют для производства ЭГ/РР и ЭГП/НР электродов. А игольчатые коксы сортов супер премиум (Super-premium) и ультра премиум (Ultra-premium) для производства SHP/ЭГПК и УНР/ЭГСП электродов. Марка сформованного электрода определяет максимальную токовую нагрузку, при которой возможно эксплуатировать электрод, так электроды марок ЭГ и ЭГП эксплуатируются в печах низкой мощности (плотность тока на электродах 20 А/см²) и в печах средней мощности (плотность тока на электродах 25 А/см²) соответственно. В печах высокой и сверхвысокой мощности применяются марки ЭГПК и ЭГСП, которые могут эксплуатироваться при плотности тока 30 и 35 А/см². При проектировании печей ДСП расчет производительности (*g* тонн\сут.) ведется исходя из уравнения 4.1:

$$g = \frac{nG}{t_1 + t_2 + t_3} \quad (4.1)$$

где *n* — число часов работы печи в сутки;

*t*₁ - время простоев печи за плавку, ч;

*t*₂ - время расплавления металла, ч; *t*₃ - время окислительного и восстановительного периодов, ч.,

G – емкость печи.

Значительный вклад в производительность печи вносит время расплава металла t_2 , зависящее от допустимой номинальной плотности тока на применяемом электроде, по которой можно судить о пропускной способности тока у электродов различных диаметров. Улучшение качества электрода путем использования премиальных сортов игольчатого кокса и производство из них UHP и SHP электродов позволяет снизить время расплавления металла на 20 – 30 %, тем самым, увеличить производительность печи, а также снизить расход электроэнергии.

4.4 Выводы по главе 4

Проведен сравнительный анализ наилучшего полученного лабораторного образца игольчатого кокса № 4 с промышленно применяемыми прокаленными игольчатыми коксами для производства графитированных электродов ДСП. Исходя из результатов сравнительного анализа выделены три группы коксов:

Группа 1. Образцы игольчатого кокса Пром-1, Пром-2 и №4 обладают поточной доменной анизотропией структур и характеризуются супер-премиальной для Пром-1 и №4 и премиальной для Пром-2 структурами. Образец Пром-1 и №4 имеют преобладающую ламеллярную анизотропию, имеются редкие области нарушения структуры волокна, линейности ламелей и их закруглений. В исследуемой области практически отсутствуют изотропные включения.

Группа 2. Образцы коксов Пром-7, Пром-5 и Пром-6 обладают пограничной игольчатой структурой. Имеют многие характеристики анизотропной (волокнистой / игольчатой) структуры, однако также демонстрируют прерывание волокнистой структуры и переход к мозаичной, вследствие протекания преждевременного коксования массы. В целом три образца обладают направленной волокнистостью с наличием круговой анизотропии и наблюдаемыми изотропными включениями.

Группа 3. Образцы Пром-3 и Пром-4 характеризуются поточной волокнистой структурой и регулярной игольчатой морфологией. Наблюдается в основном ламеллярная и реже сферическая симметрия, присутствуют области с неполным вытягиванием волокна и нарушением структуры. Доля изотропных включений незначительно выше, чем у образцов Пром-1 и Пром-2.

Промышленный образец игольчатого кокса Пром-1, обладающий наилучшими характеристиками, был использован для установления оптимальной концентрации связующего пека в углекоковом композите. При добавлении в композит 12,0 % масс. связующего пека наблюдалось рассыпание образца после выпрессовывания таблетки из пресс-формы. При концентрации связующего пека 13,0 % масс. полученная таблетка сохраняла форму, однако наблюдается осыпание краев таблетки и ссыпание части коксового материала, что

свидетельствует о недостаточном количестве связующего. При концентрации связующего пека в углекоксовом композите 14 % масс. наблюдалась формовка образца без осыпания коксового материала с поверхности и без осыпания краев таблетки.

Полученные в ходе формовки углеграфитовые композиты были подвергнуты обжигу при температуре 1100 °С (в течении 4 часов) в слое кокса для обеспечения восстановительной среды, во избежание окисления электродов. После обжига была оценена усадка образца электрода, а также потеря массы.

Потеря массы в ходе обжига для пяти исследуемых образцов углекоксовых композитов на основе игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья составила 5,47-7,02 %, за счет удаления летучих компонентов связующего среднетемпературного пека в процессе спекания композита. Общая усадка при этом составила 1,27-4,26 %, без образования трещин и локальных деформаций.

Исходя из оценки показателей качества полученного игольчатого кокса и сравнения его с промышленными образцами: содержания серы и УЭС, а также основных физико-механических свойств, лабораторный образец №4 полученный из полимер-модифицированного сырья обеспечит электроду свойства необходимые для марок SHP (ЭГПК) и UHP (ЭГСП). На основании исследования КТЛР приготовленных обожжённых электродов можно наблюдать, что наиболее низкие значения КТЛР при максимальном температурном воздействии имеют образцы Э4-10% и ЭПром-1 (Super Premium) и составляют 6,716 и 6,729 соответственно, также при температурах 300 °С и 400 °С образец Э4-10% демонстрирует более низкие значения КТЛР в сравнении с промышленным образцом, применяемым для производства ЭГПК/SHP и ЭГСП/UHP– электродов.

Таким образом, на основании полученных результатов экспериментальных исследований и предъявляемых промышленных требований игольчатый кокс, полученный из полимер-модифицированного сырья, имеет более развитую анизотропию, по сравнению с не модифицированным сырьем и может быть использован для производства премиальных марок крупногабаритных графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей.

Улучшение качества электрода посредством использования премиальных сортов игольчатого кокса и производство из них UHP и SHP электродов позволяет повысить эффективность работы и улучшить технико-экономические показатели работы дуговой сталеплавильной печи, снизив время расплавления металла на 20-30 %, тем самым, увеличив производительность печи ДСП.

ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛНОГО ЦИКЛА ПРОИЗВОДСТВА ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДСП НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ

5.1 Принципиальная технологическая схема получения модифицированного игольчатого кокса и графитированных электродов на его основе

На основании положительных результатов, полученных в ходе проведенных исследований полимерной модификации сырья игольчатого кокса и оценки свойств обожжённых электродов на его основе, для дуговых сталеплавильных печей была разработана принципиальная технологическая схема.

Исходя из результатов анализа коксуемости полученной смеси (таблица 5.1), введение 10 % масс. полимера в исходный декантоиль увеличивает коксуемость смеси на 2,75 % масс., что прогнозируемо не приведет к закоксовыванию змеевика печи, в связи с чем предложено узел смешения полимерного сырья с исходным декантоилем расположить перед вводом полученной смеси в радиантную секцию печи.

Таблица 5.1 – Сравнительная оценка коксуемости различных типов сырья

Сырье	Коксуемость, %масс	Метод
Декантоиль	7,74	ГОСТ 32392-2013
Декантоль + 10 % масс полистирола	10,49	ГОСТ 32392-2013
Декантоль + 15 % масс полистирола	11,00	ГОСТ 32392-2013
Гудрон	14,12	ГОСТ 32392-2013
Асфальт	19,95	ГОСТ 32392-2013

Описание принципиальной технологической схемы (рисунок 5.1). Отработанный полистирол очищенный от механических примесей по конвейерной ленте 1 поступает в мокрую (моющую) дробилку 2 для дополнительной очистки и измельчения. Измельченный полимер по конвейеру 3 поступает в двухроторный шнековый экструдер 4 для перевода полистирола в расплав и обеспечения однородной массы полимера при температуре 190 °С. Полученный расплав через дозатор 5 поступает в резервуар смешения 6, куда поступает нагретый до 350 °С в конвекционной секции печи 7 декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга, а также рециркулят – тяжелый газойль коксования. Полученная смесь поступает в радиантную секцию печи 7 нагревается до 510 °С, в трубное пространство печи 7 также поступает турбулизатор – острый водяной пар для предотвращения закоксовывания змеевика печи.

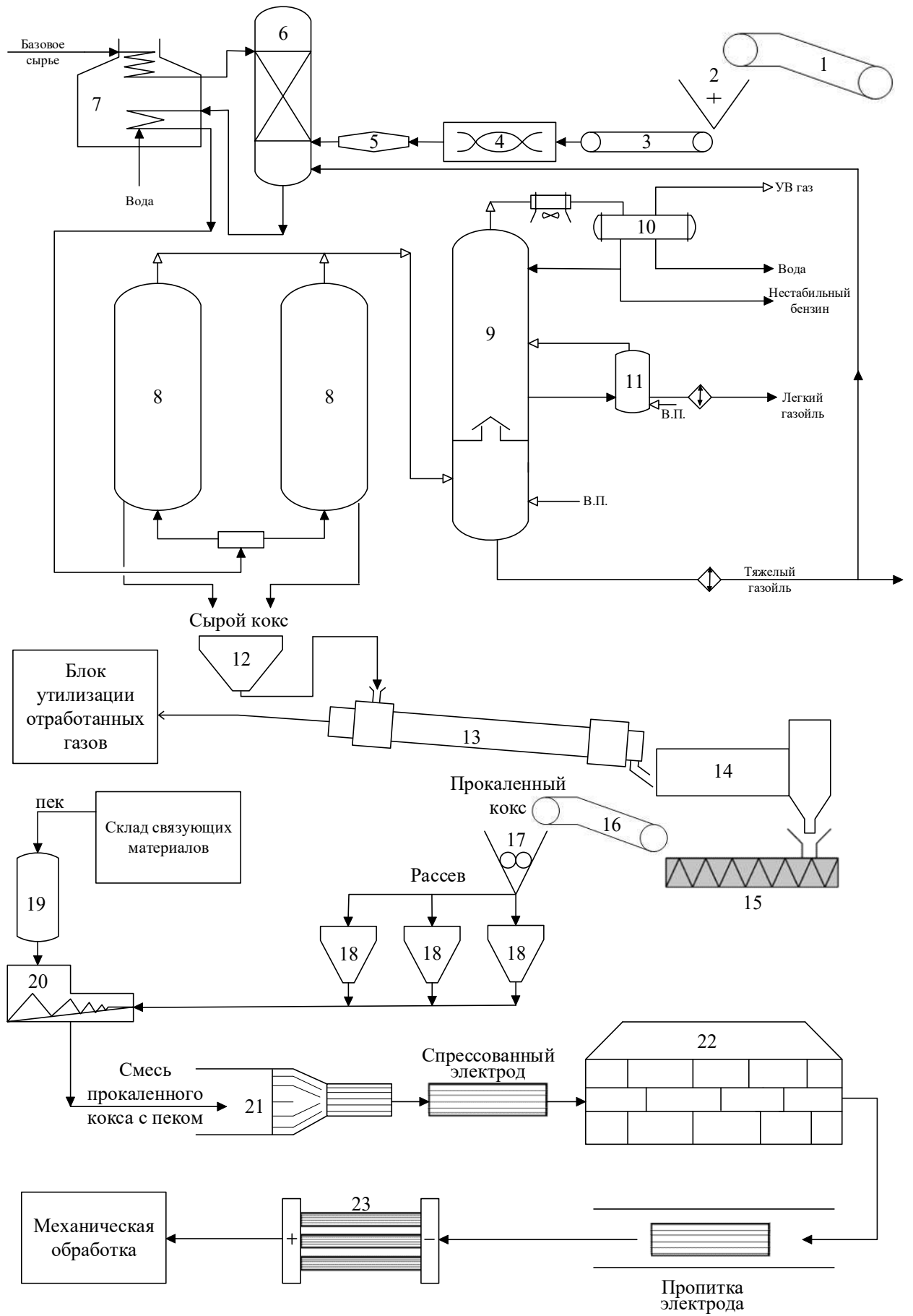


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема оформления процесса получения графитированных электродов из полимер-модифицированного сырья игольчатого кокса

Нагретая в радиантной секции печи смесь (сырьё) поступает параллельно в адиабатические реактора 8, в течение 32-36 часов, где протекает процесс крекинга и уплотнения за счет тепла, аккумулируемого сырьём нагретым в радиантной секции печи. Образующиеся в процессе крекинга углеводородные газы (УВГ) непрерывно удаляются через верхнюю часть реакторов и поступают в ректификационную колонну 9 под каскадную тарелку. Низкокипящие углеводородные компоненты удаляются с верхней части колонны 9 вместе с парами воды, конденсируются в аппарате воздушного охлаждения (АВО), и поступают в сепаратор 10, с верха которого удаляются УВГ, с низа вода и отделенная от воды бензиновая фракция, которая частично возвращается в колонну в качестве острого орошения. Легкий газойль коксования выделяется через стриппинг секцию 11, с низа которой выделяется легкий газойль, охлажденный в теплообменнике, часть легкого газойля возвращается в колонну 9 для регулирования режима работы колонны. Тяжелый газойль выделяется с низа колонны предварительно охлаждаясь в холодильнике до 250 °С, часть газойля направляется на рециркуляцию в резервуар смешения 6. Для регулирования температурного режима колонны 9 и 11 в нижнюю часть подается водяной пар. По завершении цикла коксования, реактора охлаждаются и пропариваются водяным паром и в последующем водой до 90 °С.

Охлажденный кокс посредством гидровыгрузки удаляется из реакторов коксования, сушится и направляется в бункер 12 для хранения на блок прокалки. Из бункера 12 сырой кокс направляется в барабанную наклонную печь 13 прокаливается при температуре 1250 °С в токе азота в течение 1 часа. Отработанные газы из блока дожига печи направляются на блок утилизации отработанных газов. Прокаленный кокс направляется во вращающийся холодильник, охлаждается и через разгрузочный бункер холодильника поступает на винтовой конвейер 15.

По конвейеру 16 прокаленный игольчатый кокс поступает в валковую дробилку 17 и после, размолотый материал подвергается рассеву на фракции на вибрационных ситах или барабанных грохотах и поступает на хранение в сортовые бункера 18. Со склада связующих материалов среднетемпературный пек в количестве 14 % масс. поступает в резервуар дозировки 19 при температуре 125 °С и из резервуара 19 подается в смесительную машину 20, куда также подается прокаленный игольчатый кокс из сортовых бункеров в количестве 86 % масс., при температуре 135 °С происходит горячее замешивание шихты до однородной массы, которая после отправляется на прессовку в специальных горизонтальных прессах, выдавливанием через мундштук круглого сечения. Полученные заготовки охлаждаются и контролируются по длине и сечению. Полученные заготовки в дальнейшем направляются на обжиг при температуре 1100 °С. В течение 50-60 часов по графику, который зависит от размера и типа электрода. Полученные обожженные электроды направляются на пропитку специальными составами,

улучшающие стойкость к окислению при высоких температурах. Подготовленные обожженные композиты направляются на дальнейшую графитизацию при температуре 3000 °С в печи сопротивления 23.

Общая продолжительность графитизации, включая загрузку, графитизацию, остывание и разгрузку печи, составляет 7-10 суток. В процессе графитизации изделия приобретают высокую электрическую проводимость, увеличивается их теплопроводность, повышается термостойкость, снижается окисляемость, улучшаются механические свойства и обрабатываемость. После графитизации и охлаждения электроды поступают в механическое отделение для придания им на токарных станках необходимой формы и чистоты поверхности и для нарезки резьбы под ниппель.

Предлагаемая принципиальная технологическая схема полного цикла производства графитированных электродов ДСП включает в себя несколько переделов и значительное количество технологических аппаратов, материальных и тепловых потоков, поэтому неотъемлемой частью практической реализации данного производства является установление технологически и экономически оправданного места его размещения.

5.2 Обоснование целесообразности организации полного цикла производства графитированных электродов ДСП на металлургическом комбинате

Мировой опыт организации производства графитированных электродов ДСП показывает, что оно может быть как самостоятельным и не интегрироваться с другими производствами (пример ООО «Эл 6» в России), так и совмещенным, как например предприятия Китая, на которых в производство графитированных электродов включено получение игольчатого кокса на установках замедленного коксования углеводородного сырья.

Целесообразность организации полного цикла производства графитированных электродов основана на факторе удаленности предприятий графитированной продукции от основных предприятий-потребителей данного вида сырья.

На основании открытых данных электронных ресурсов металлургических предприятий, в 2020 году производство стали в РФ составило 73,4 млн тонн, при этом 63,7 млн тонн производят предприятия, принадлежащие 7 крупным компаниям, перечисленным в таблице 5.2. При этом типы высокомошных ДСП, применяемых на данных металлургических предприятиях, обуславливают потребность в графитированных электродах.

Общее производство электростали в РФ составляет около 20,4 млн тонн в год. При среднем расходе около 5 кг графитированного электрода на 1 тонну жидкой стали, ежегодная потребность в графитированных электродах составляет около 100 тыс. тонн. (таблица 5.3). При этом, электродные предприятия России производят ~ 40 000 тонн графитированной продукции в год исключительно из импортного игольчатого кокса. Даже при условии использования всего

объема производимой продукции внутри страны (без учета экспорта), это количество графитированных электродов не покрывает и половины потребности отечественных металлургических комбинатов в данном виде углеродного материала.

Таблица 5.2 – Мощности производства электростали на крупнейших компаниях в РФ

Компания	Производство стали (2020 г.), млн. т/год	Предприятие	Производство электростали, млн. т/год	Тип ДСП
ПАО «НЛМК»	15,8	НЛМК Калуга	1,5	ДСП120
		НЛМК Урал	1,0	ДСП120
			1,0	ДСП120
		Липецкая площадка	0,3	ДСП25 ДСП25
ЕВРАЗ	13,6	ЕВРАЗ ЗСМК	1,5	ДСП100И7 ДСП100Н10
ММК	11,6	Магнитогорск	1,0	ДСПА32 (170т)
			1,0	ДСП180
			1,0	ДСП180
Северсталь	11,3	Череповец	1,1	ДСП120
			1,1	ДСП120
			1,3	ДСП-1
Металлоинвест	4,9	ОЭМК	0,5	ДСП150
			0,5	ДСП150
			0,5	ДСП150
			0,5	ДСП150
Мечел	3,65	ЧМК	0,8	ДСП100
			1,0	ДСП100И7
		Ижсталь	0,3	ДСП40 ДСП25
ТМК	2,8	Северский трубный завод	0,95	ДСП135
		Волжский трубный завод	1,0	ДСП150
		Первоуральский новотрубный завод	1,4	ДСП125
		Таганрогский металлургический комбинат	0,95	ДСП150
		Ярцевский литейно-прокатный завод	0,22	ДСП30

Таблица 5.3 – Анализ годовой потребности металлургических предприятий РФ в электродах (при среднем расходе электрода 5 кг на 1 тонну стали) и игольчатом коксе (85 % на шихту электрода)

Предприятие	Производство электростали, млн. т/год	Тип ДСП	Годовая потребность в электродах, тонн	Годовая потребность в игольчатом коксе, тонн	Производительность УЗК по сырью, тонн/год
НЛМК Калуга	1,5	ДСП120	7 500	6 375	25 500
НЛМК Урал	1	ДСП120	5 000	4 250	17 000
	1	ДСП120	5 000	4 250	17 000
Липецкая площадка	0,3	ДСП25	1 500	1 275	5 100
		ДСП25	0	0	0
ЕВРАЗ ЗСМК	1,5	ДСП100И7	7 500	6 375	25 500
		ДСП100Н10	0	0	0
Магнитогорск	1	ДСПА32	5 000	4 250	17 000
	1	ДСП180	5 000	4 250	17 000
	1	ДСП180	5 000	4 250	17 000
Череповец	1,1	ДСП120	5 500	4 675	18 700
	1,1	ДСП120	5 500	4 675	18 700
	1,3	ДСП-1	6 500	5 525	22 100
ОЭМК	0,5	ДСП150	2 500	2 125	8 500
	0,5	ДСП150	2 500	2 125	8 500
	0,5	ДСП150	2 500	2 125	8 500
	0,5	ДСП150	2 500	2 125	8 500
ЧМК	0,8	ДСП100	4 000	3 400	13 600
	1	ДСП100И7	5 000	4 250	17 000
Ижсталь	0,3	ДСП40	1 500	1 275	5 100
		ДСП25	0	0	0
Северский трубный завод	0,95	ДСП135	4 750	4 038	16 150
Волжский трубный завод	1	ДСП150	5 000	4 250	17 000

Продолжение таблицы 5.3

Предприятие	Производство электростали, млн. т/год	Тип ДСП	Годовая потребность в электродах, тонн	Годовая потребность в игольчатом коксе, тонн	Производительность УЗК по сырью, тонн/год
Первоуральский новотрубный завод	1,4	ДСП125	7 000	5 950	23 800
Тогонрогский металлургический комбинат	0,95	ДСП150	4 750	4 038	16 150
Ярцевский литейно-прокатный завод	0,22	ДСП30	1 100	935	3 740
Итого	-	-	102 100	86 785	347 140

На основе проведенного анализа, наибольшие мощности по подготовке стали в РФ в дуговых печах представлены в Магнитогорске (ПАО «ММК»), Череповце (ПАО «Северсталь») и Старом Осколе (Металлоинвест), при этом, наибольшая потребность в графитированных электродах из игольчатого кокса имеется на Магнитогорском металлургическом комбинате (15 000 тонн. год) и на ПАО «Северсталь» (17 500 тонн. год). Кроме того, оба металлургических предприятия оснащены коксохимическим производством, мощности которых по каменноугольной смоле и каменноугольному пеку (который наряду с декантойлем является одним из потенциальных видов сырья игольчатого кокса) представлены в таблице 5.4.

Коксохимический цех является неотъемлемой частью производств черной металлургии, поскольку осуществляет получение в качестве целевого продукта металлургический кокс, который в свою очередь применяют при производстве чугуна, используют для работы кузниц, он выполняет функцию науглероживателя, восстановителя и топлива для печей. Кроме того, осуществляется активная передача коксового и доменного газа между цехами, с целью обеспечения полезной утилизации тепла. Таким образом, размещение коксохимического цеха в структуре предприятия черной металлургии обеспечивает эффективный цикл технологического производства черных металлов.

Таблица 5.4 – Мощности коксохимических цехов предприятий ПАО «ММК» и ПАО «Северсталь» по каменноугольным смоле и пеку

Компания	Город	Кол-во сырья, тыс. т/год	Вид сырья
ПАО «ММК»	Магнитогорск	219	Смола каменноугольная
		117	Пек каменноугольный
Итого:		336	-
ПАО «Северсталь»	Череповец	184	Смола каменноугольная
		128	Пек каменноугольный
Итого:		336	-

В коксохимическом цехе получают каменноугольную смолу, являющуюся потенциально пригодным сырьем для получения игольчатого кокса (85 % графитированного электрода), осуществляют производство связующего пека (15 % графитированного электрода), который также необходим для формирования графитированных электродов ДСП.

Однако на данный момент действующие коксохимические цеха металлургических производств не обладают требуемым аппаратурно-технологическим оформлением для обеспечения сталеплавильного производства игольчатым коксом вследствие значительного отличия технологии игольчатого кокса в сравнении с технологией металлургического кокса.

На основе сырьевого потенциала коксохимического цеха двух представленных металлургических комбинатов, возможного рецикла хвостов процесса замедленного коксования, электродного предприятия и сталеплавильного производства, рассмотрен полный цикл получения графитированных электродов на металлургическом предприятии (таблица 5.5). Расчет материального баланса проведен исходя из открытых данных электронных ресурсов металлургических предприятий, а также результатов экспериментальных данных работы.

Таблица 5.5 – Материальный баланс полного цикла получения графитированных электродов на металлургическом предприятии

Израсходовано			Получено		
Наименование	%	тонны	Наименование	%	тонны
Коксохимический цех					
Угольная шихта	100,00	228620,86	Кокс	77,00	176038,06
-	-	-	Прямой коксовый газ	15,00	34293,13
-	-	-	Каменноугольный пек	2,00	4572,42
-	-	-	Ароматические углеводороды	3,00	6858,63
-	-	-	Аммиачная вода	3,00	6858,63
Итого	100,00	228620,86	Итого	100,00	228620,86
Установка замедленного коксования					
Декантойль	90,00	76582,96	Сырой игольчатый кокс	25,00	21273,04

Продолжение таблицы 5.5

Израсходовано			Получено		
Наименование	%	тонны	Наименование	%	тонны
Полистирол	10,00	8509,22	УВ газ	6,00	5105,53
-	-	-	Дистилляты коксования	69,00	58713,60
Итого	100,00	85092,18	Итого	100,00	85092,18
Блок прокалки зеленого кокса					
Сырой игольчатый кокс	100,00	21273,04	Прокаленный игольчатый кокс	86,00	18294,82
-	-	-	Газы	14,00	2978,23
Итого	100,00	21273,04	Итого	100,00	21273,04
Блок отсева и дозирования шихты					
Электродный бой	12,00	2494,75	Коксовая шихта	96,00	19957,98
Прокаленный игольчатый кокс	88,00	18294,82	Потери (коксовая мелочь менее 6 мм)	4,00	831,58
Итого	100,00	20789,57	Итого	100,00	20789,57
Блок смешения экструзии и обжига					
Коксовая шихта	85,00	19957,98	Обоженный электрод	85,00	19957,98
Пек	15,00	3522,00	Потери (коксовая мелочь менее 6 мм)	5,00	1174,00
-	-	-	Газы	10,00	2348,00
Итого	100,00	23479,98	Итого	100,00	23479,98
Блок пропитки и графитации					
Обоженный электрод	95,00	19957,98	Графитированный электрод	98,00	20588,24
Пек	5,00	1050,42	Потери	2,00	420,17
Итого	100,00	21008,40	Итого	100,00	21008,40
Блок механической обработки электродов					
Графитированный электрод обработанный	100,00	20588,24	Обоженный графитированный электрод обработанный	85,00	17500,00
-	-	-	Потери (электродный бой)	15,00	3088,24
Итого	100,00	20588,24	Итого	100,00	20588,24
ДСП					
Железный лом	80,60	3526250,00	Сталь	86,50	3784375,00
Чугун	8,90	389375,00	Шлак	6,50	284375,00

Продолжение таблицы 5.5

Израсходовано			Получено		
Наименование	%	тонны	Наименование	%	тонны
Известь	3,60	157500,00	Газы	5,00	218750,00
Электроды	0,40	17500,00	Пыль	2,00	87500,00
Магнезит	0,90	39375,00	-	-	-
Шамотный бой	1,00	43750,00	-	-	-
Воздух	3,60	157500,00	-	-	-
Газообразный кислород	1,00	43750,00	-	-	-
Итого	100,00	4375000,00	Итого	100,00	4375000,00

Материальный баланс включает в себя основные сырьевые потоки коксохимического цеха, блока получения игольчатого кокса, графитированных электродов и выплавки стали в дуговой печи. Исходя из представленного баланса, внедрение на металлургическом предприятии дополнительных блоков будет задействовать незначительную долю коксохимического производства (к примеру, 3,6 % мощности от производимого каменноугольного пека на ПАО «Северсталь»), при выработке 17500 тонн графитированных электродов.

Принципиальная технологическая схема полного цикла получения графитированных электродов на металлургическом предприятии представлена на рисунке 5.2, которая включает в себя:

1. Коксохимический цех;
2. Блок прокалики зеленого кокса;
3. Блок рассева и дозировки шихты;
4. Блок смешения экструзии и обжига;
5. Блок пропитки и графитации;
6. Блок механической обработки электродов;
7. Дуговая сталеплавильная печь.

В качестве основного сырья игольчатого кокса на блок замедленного коксования поступает декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга в смеси с 10 % масс. полистирола, при этом образующиеся углеводородный газ может быть направлен на смешение с коксовым газом для дальнейшего применения, а дистилляты коксования на блок ректификации коксохимического цеха.

Полученный сырой игольчатый кокс направляется на блок прокалики, с целью карбонизации, частичного удаления серы и формирования необходимой морфологии прокаленного игольчатого кокса. Образующиеся при этом дымовые газы с температурой 1300 °С [31] могут быть направлены на обогрев коксовой батареи коксохимического цеха. Полученный прокаленный игольчатый кокс направляется на блок отсева и дозировки шихты, куда также поступает электродный бой, образующийся в процессе обработки графитированных электродов и ниппелей и электродный бой, и огарки, образующиеся в ходе эксплуатации ДСП и АКП. Полученная при этом углеродная шихта направляется на блок смешения, экструзии и обжига, куда подается связующий каменноугольный пек коксохимического цеха, для формирования электродного, ниппельного экструдата и их дальнейшего обжига.

Полученный обожжённый электрод (ниппель) направляется на блок пропитки и графитации, где в качестве пропитки используется каменноугольный пек коксохимического цеха в смеси с пластификатором. Прокалка полученного электрода (ниппеля) проводится по стандартной технологии в печи Ачесона, где в качестве коксовой засыпки возможно применение косовой мелочи с УЗК, блока отсева и дозировки шихты, а также с блока смешения экструзии и обжига. Полученный в ходе графитации электрод (ниппель) направляется на блок механической обработки для придания необходимой формы электродам и ниппелям и выточки резьбовых соединений. Подготовленные электроды и ниппели направляются на склад графитированной продукции, для дальнейшего использования в дуговых сталеплавильных печах и автоматических «ковш-печах». Образующиеся в ходе плавки в ДСП газы, имеющие температуру на выходе из печи 1450-1600 °С [17] после очистки от пыли могут быть использованы в тепловом балансе коксохимического цеха.

Полученная в ходе дуговой плавки сталь направляется на восстановление в «ковш-печь» с получением стали необходимой марки, которая направляется на блок непрерывного литья заготовок. Таким образом, представленная принципиальная технологическая схема полного цикла получения графитированных электродов на металлургическом предприятии позволяет осуществлять полезную утилизацию тепловых потоков, образующихся хвостов блока получения прокаленного игольчатого кокса и графитированных электродов.



Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема полного цикла получения графитированных электродов на металлургическом предприятии

5.3 Экономический анализ целесообразности применения полимерной модификации сырья игольчатого кокса полистиролом для электродов ДСП

К полимерным отходам относятся различные типы использованных (отработанных) изделий, имеющих специфические характеристики и различное функциональное назначение. На общую долю полимерных отходов приходится: полиэтилен (HDPE, LDPE) — 34 %, полиэтилентерефталат (PET) — 20 %, ламинированная бумага — 17 %, поливинилхлорид (PVC) — 14 %, полистирол (PS) — 8 %, полипропилен (PP) — 7 %. Согласно прогнозам, при текущем порядке обращения с полимерными отходами и уровне их вторичной переработки к 2030 г. количество накопленных полимерных отходов в мире возрастет более чем на 40 % [28].

В России образуется от 3,5 до 8,5 млн тонн полимерных отходов в год, при этом согласно прогнозу НИУ ВШЭ к 2025 году ожидается рост образования полимерных отходов в 2 раза. При этом по данным Минпромторга мощности по вторичной переработке полимеров в Российской Федерации составляют 1 млн т/год. Тем не менее в РФ вторичная переработка полимеров остается дорогостоящей и пока еще экономически низкорентабельной [23]. Вследствие этого, вовлечение отходов полистирольной промышленности в процесс получения игольчатого кокса обеспечит полезную утилизацию с одновременным повышением качества продукта [22].

Исходя из сравнительного анализа полученного лабораторного образца с зарубежными промышленными игольчатыми коксами, представленная в работе технология коксования, модифицированного полимером декантаторного тяжелого газойля каталитического крекинга, позволяет вырабатывать игольчатый кокс марки супер-премиум. При этом в процессе коксования декантояля по стандартной технологии образуется рядовой игольчатый кокс, не подходящий для производства сверхмощных электродов. С целью оценки экономической выгоды от применения полистирола в качестве модифицирующего компонента рассчитано аппаратное оформление, обеспечивающее подачу полимера на процесс замедленного коксования, а также прибыль от улучшения качества получаемого игольчатого кокса, замены части декантояля на полимер.

Исходя из прогноза, в РФ в среднем образуется 6 млн. тонн в год полимерных отходов, из которых 8 % приходится на полистирол, что составляет 480 тыс. тонн в год. Для оценки доли утилизируемого полистирола примем производственную мощность установки по коксу 38 тыс. тонн год, в среднем выход кокса по материальному балансу при использовании декантояля составляет 25 % масс., таким образом общая загрузка составит 152 тыс. тонн. в год декантояля.

Исходя из проведенных исследований, оптимальная концентрация полистирола в декантояле составила 10 % масс., при этом загрузка сырья по предлагаемой технологии составит 136,8 тыс. тонн декантояля и 15,2 тыс. тонн. полистирола. Основной проблемой

наладки промышленного производства игольчатого кокса в СССР являлась именно нехватка сырьевых ресурсов ароматического ряда.

Таким образом, внедрение полистирола в процесс коксования позволит заменить часть нефтяного сырья на полимерное, улучшить качество производимого кокса и утилизировать полимерные отходы. Проектный материальный баланс установки получения игольчатого кокса представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Проектный материальный баланс установки получения игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья

Наименование сырья / продукта	Содержание	
	тонн/год	% масс.
Взято		
Тяжелый газойль каталитического крекинга	136 800,00	90,00
Полистирол	15 200,00	10,00
Итого:	152 000,00	100,0
Получено		
Газ и потери	9 120,00	6,00
Дистилляты коксования	104 880,00	69,00
Кокс	38 000,00	25,00
Итого:	152 000,00	100,00

Таким образом, для обеспечения непрерывной работы установки замедленного коксования с непрерывной подачей полистирола необходимо дооборудование существующей установки линией подготовки отходного полистирола, осуществляющей очистку полимера, измельчение, экструзию и плавку, а также дозированную подачу. Такой способ подготовки полимерного сырья применяется на действующих предприятиях по переработке полимерных отходов, затраты на покупку установку и монтаж готовой линии по переработке ПС отходов мощностью 73 кВт в час – 9 миллионов рублей, при этом производительность линии при непрерывной эксплуатации 321 день (с учетом ремонта и наладки) составит 6 000 тонн/год по флексу –очищенный полимер без учета отходов, доля которых составляет не более 20 %.

При использовании формулы масштабирования Ленца (5.1) рассчитаем расходы на установку производительностью 16 000 тонн/год по флексу:

$$C_1 = C_0 \left(\frac{q_1}{q_0} \right)^n, \quad (5.1)$$

где C_1 (C_0) – расходы оцениваемого (аналогичного) проекта;

q_1 (q_0) – производительность оцениваемого (аналогичного) проекта;

n – коэффициент масштаба, принимаемый равным 0,5-0,7 (для данного расчета принималось значение 0,6).

Расходы на дооборудование установки получения игольчатого кокса линией переработки полимера для получения игольчатого кокса составит:

$$C_1 = 9\,000\,000 \left(\frac{16\,000}{6000} \right)^{0.7} = 18\,000\,000 \text{ руб.}$$

Себестоимость производства декантойля на нефтеперерабатывающем предприятии составляет в среднем 10 000 руб./тонн, цена подготовленного сырьевого полимера составляет в среднем 8 500 руб./тонн. Вовлечение полимера в исходный декантойль в процессе замедленного коксования позволяет улучшить характеристики игольчатого кокса и производить из него электроды марки ЭПК/SHP, рыночная цена которых составляет от 250 000 руб./тонн (рыночная цена электродов марки HP – 180 000 руб./тонн.) [9]. При предполагаемой производительности установки 38 000 тонн/год по игольчатому коксу, без учета потерь, имеется возможность производить 43 700 тонн/год графитированных электродов (из расчета, что графитированный электрод на 85 % состоит из игольчатого кокса).

В таблице 5.7 представлена сводка цен сырьевой базы и графитированной продукции.

Таблица 5.7 – Цены сырьевой базы игольчатого кокса и графитированной продукции

Наименование продукции	Средняя цена, руб.
Цена тонны декантойля	10000
Цена тонны сырьевого полимера	8500
Цена за тонну SHP электродов	250000
Цена за тонну HP электродов	180000

Исходя из материального баланса процесса замедленного коксования в таблице 5.8 представлены данные по возможному увеличению прибыли за счет вовлечения полимера в процесс термолитиза, при прочих равных условиях. Таким образом, при дооборудовании установки линией подачи полимера и вовлечении в процесс замедленного коксования 10 % масс полистирола, прибыль от повышения качества игольчатого кокса и реализации графитированной продукции возрастет примерно в 1,5 раза.

Таблица 5.8 – Сравнительная оценка статей расхода и прихода

Наименование	Стоимость, руб./год
При внедрении полимера	
Затраты на оборудование	18 000 000
Затраты на полимерное сырье	129 200 000
Затраты на декантойль	1 368 000 000
Итого расход	1 515 200 000
Прибыль от продажи SHP-электродов	10 925 000 000
Прибыль за вычетом расходов	9 409 800 000

Продолжение таблицы 5.8

Наименование	Стоимость, руб./год
Без полимера	
Итого расход	1 520 000 000
Прибыль от продажи НР-электродов	7 866 000 000
Прибыль за вычетом расходов	6 346 000 000

5.3 Выводы к главе 5

На основании проведенных анализов разработана принципиальная технологическая схема оформления полного цикла получения графитированных электродов сталеплавильных печей на основе прокаленного игольчатого кокса из полимер-модифицированного высокоароматизированного сырья. Исходя из анализа коксуюемости декантойля, его смесей с различной концентрацией полистирола, а также тяжелых нефтяных остатков, принято расположить линию подготовки и подачи полимера перед трубчатой печью, поскольку, опираясь на значение коксуюемости смеси декантойля с 10 % масс. полистирола, это не приведет к закоксовыванию змеевика печи.

Вовлечение отходов полистирольной промышленности обеспечивает полезную утилизацию полимерных отходов, снижение нагрузки на сырьевую базу процесса замедленного коксования с получением игольчатого кокса, частичной заменой сырья на отходное (расширение сырьевой базы игольчатого кокса), а также приводит к улучшению морфологии игольчатого кокса и дилатометрических характеристик, что позволяет производить более высококачественные электроды.

В результате дооборудования установки получения игольчатого кокса линией подачи полимерного сырья и вовлечения в процесс 10 % масс. полистирола, прибыль от улучшения качества игольчатого кокса и реализации графитированной продукции возрастет примерно в 1,5 раза, при прочих равных условиях.

Обоснована целесообразность размещения разработанной технологической линии полного цикла получения графитированных электродов на территории металлургического предприятия по производству стали. Это обусловлено потребностью металлургических комбинатов в графитированных электродах, фактором удаленности предприятий графитированной продукции от сталеплавильного производства и возможностью полезной утилизации хвостов технологии получения игольчатого кокса, графитированных электродов и электростали. Показан предполагаемый материальный баланс и принципиальная технологическая схема данного производства. Внедрение дополнительных блоков на металлургическом предприятии будет задействовать незначительную долю коксохимического производства (к примеру, 3,6 % производимого каменноугольного пека на ПАО «Северсталь»), при выработке 17 500 тонн графитированных электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – повышение эффективности работы дуговых сталеплавильных печей с применением игольчатого кокса повышенной степени структурированности для графитированных электродов премиальных марок.

2. Сталь – является одним из наиболее потребляемых материалов во всем мире, наряду с первичными энергоносителями и строительными материалами. При этом 26 % стали производится методом электротермии в дуговых сталеплавильных печах (ДСП). Опыт реконструкции и повышения мощности дуговых сталеплавильных печей на металлургических предприятиях показал, что повысить эффективность работы ДСП возможно только при одновременном повышении качества применяемых графитированных электродов.

3. Графитированные электроды являются основным расходным элементом ДСП, при этом затраты на их приобретение составляют 10-11 % от выпуска стали. От качества графитированного электрода зависит максимальная плотность тока (до 35 А/см²), допустимая при его эксплуатации, а следовательно, и максимальная производительность ДСП. Основным компонентом шихты получаемого графитированного электрода (до 85 %), определяющим его качество и эксплуатационные характеристики является игольчатый кокс.

4. Установлены требования к качеству и составу сырья, обеспечивающие формирование структурированного игольчатого кокса для графитированных электродов ДСП. Рассмотрены и классифицированы по механизму действия добавки, применяемые для модификации сырья игольчатого кокса: доноры мезогенных компонентов, доноры активных ионов, катализаторы поликонденсации, межслойные соединения.

5. Наиболее перспективным способом модификации сырья игольчатого кокса является применение полимеров на стадии коксования. Для выполнения экспериментальных исследований выбран термопластичный линейный полимер, состоящий из мономеров ароматического ряда – полистирол, являющийся крупнотоннажным продуктом полимерной промышленности.

6. Разработана методология исследования игольчатого кокса в Санкт-Петербургском горном университете для экспертизы и сравнительной оценки качества игольчатых коксов, применяемых в изготовлении графитированных электродов ДСП.

7. Наиболее благоприятным сырьем, из исследуемых в данной работе, для выработки структурированного игольчатого кокса является декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга Г1 (опыты 1-5), о чем свидетельствует его углеводородный состав и физико-химические свойства (низкая доля парафино-нафтеновых углеводородов 7,57 % масс. и высокая доля ароматики 88,14 % масс.).

8. При выработке прокаленного игольчатого кокса из декантоя Г1 с добавкой полистирола в количестве от 0 до 15 % масс. были получены образцы игольчатых коксов с баллом микроструктуры от 5,7 до 6,2. При концентрации полистирола 10 % масс. балл микроструктуры кокса, его физико-химические свойства и морфология соответствуют премиальным маркам для производства HSP и UHP электродов. Обнаружена экстремальная зависимость формирования структуры игольчатого кокса от количества добавляемого полистирола с максимумом при концентрации полистирола в смеси 10 % масс. Экстремальная зависимость объясняется значительным увеличением вязкости системы при добавлении более 10 % масс. полистирола.

9. Получено 14 образцов прокаленных игольчатых коксов, из которых образец № 4, синтезированный из смеси Г1 с 10 % масс. полистирола имеет наиболее развитую анизотропию волокон, кристаллическую структуру, а также обладает наилучшими свойствами.

10. Лабораторный образец прокаленного игольчатого кокса №4, полученный из полимер-модифицированного сырья обеспечит электроду свойства необходимые для марки ЭГПК/SHP. Наименьшее значение КТЛР при максимальном температурном воздействии имеют образцы обожженных электродов Э4-10% и ЭПром-1 (Super Premium) и составляют 6,716 и 6,729 10-6/°C соответственно, также при температурах 300 °C и 400 °C образец Э4-10% демонстрирует более низкие значения КТЛР в сравнении с промышленным образцом, применяемым для ЭГПК/SHP.

11. Игольчатый кокс, полученный из полимер-модифицированного сырья, имеет более развитую анизотропию, по сравнению с не модифицированным сырьем и может быть использован для производства крупногабаритных графитированных электродов ДСП.

12. Улучшение качества электрода путем использования премиальных сортов игольчатого кокса и производство из них UHP и SHP электродов позволяет повысить эффективность и улучшить технико-экономические показатели работы дуговой сталеплавильной печи, снизив время расплавления металла на 20-30 %, тем самым, увеличив производительность печи ДСП.

13. Разработана принципиальная технологическая схема оформления полного цикла получения графитированных электродов ДСП на основе прокаленного игольчатого кокса из полимер-модифицированного высокоароматизированного сырья.

14. Обоснована целесообразность размещения разработанной технологической линии полного цикла получения графитированных электродов из полимер-модифицированного сырья на территории металлургического предприятия по производству стали. Это обусловлено потребностью металлургических комбинатов в графитированных электродах, фактором удаленности предприятий графитированной продукции от сталеплавильного.

15. Вовлечение отходов полистирольной промышленности является экономически выгодной технологией, утилизации полимерных отходов, обеспечивающей увеличение прибыли от улучшения качества игольчатого кокса и реализации графитированной продукции в 1,5 раза.

16. Перспективным направлением развития темы диссертационной работы является исследование высокоароматизированных фракций, получаемых на нефтеперерабатывающих, нефтехимических и углехимических предприятиях, и способов их модификации, с целью получения игольчатого кокса развитой анизотропной структуры, для производства графитированных электродов высокомоощных дуговых сталеплавильных печей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алиферов, А.И.** Электротермические процессы и установки / А.И. Алиферов, Ю.И. Блинов, С.А. Бояков, С.А. Галунин, Е.А. Головенко, Л.П. Горева, Е.С. Кинев, Г.Е. Кирко, И.Г. Кирко, В.В. Ковальский, А.П. Хоменков, 2007. 360 с.
2. **Анализ данных. Федеральная таможенная служба** [Электронный ресурс]. URL: <http://stat.customs.gov.ru/analysis>. (дата обращения 12.06.2021)
3. **Алифирова, Е.** Газпром нефть в г. Омск построит завод графитированных электродов / Neftegaz.RU: [сайт] URL: <https://neftegaz.ru/news/neftechim/678370-gazprom-neft-v-g-omsk-postroit-zavod-grafitirovannykh-elektrodov> (дата обращение 20.08.2021).
4. **Апалькова, Г.Д.** Управление качеством электродов для дуговых печей – проблемы и перспективы/ Г.Д. Альпакова // Материалы 65-й научной конференции, 2013. С. 78–81.
5. **Апалькова, Г.Д.** Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара/ Г.Д. Апалькова // Новые огнеупоры. 2018. (№3). С. 57–63.
6. **Бигеев, В.А.** Основы металлургического производства / В.А. Бигеев, К.Н. Вдовин, В.М. Колокольцев, В.М. Салганик, С.К. Сибатуллин, А.Б. Сычков, В.П. Чернов, В.Д. Черчинцев. Изд-во ЛАНЬ, 2020. 615 с.
7. **Вавилова, А.Т.** Эффективность применения защиты от окисления графитированных электродов /А.Т. Вавилова, Е.А. Коновалова , Ю.Д. Юзихов // Сб. научн. тр. Формирование свойств электродного графита. 1991. С. 74–77.
8. **Габдулхаков, Р.Р.** Влияние генезиса сырья на морфологию игольчатого кокса, оцененную методами оптической и электронной сканирующей микроскопии / Р.Р. Габдулхаков, А.И. Насифуллина, А.В. Чернобривец, В.А. Рудко, В.Г. Поваров, И.Н. Пягай // Нефтепереработка и нефтехимия. 2022. № 3. С. 28–33.
9. **Графитированные электроды УНР, НР, РР:** [Электронный ресурс]. URL:<https://ferrolabs.ru/products/grafitirovannye-elektrody/> Дата обращения 26.09.2022.
10. **Дыскина, Б.Ш.** Оптимизация состава защитного покрытия от высокотемпературного окисления графитированных электродов / Б.Ш. Дыскина, В.С. Лесюк, Т.В. Кабанова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. (7). С. 51–53.
11. **Зеленкин, В.Г.** Графитированные электроды. Научные основы и технологические аспекты управления качеством / В.Г. Зеленкин, Изд-во ЮУрГУ, 2006. 114 с.
12. **Зеленкин, В.Г.** Оптимальные критерии оценки системы менеджмента качества в производстве графитированных электродов / В.Г. Зеленкин // Издательский центр ЮУрГУ. 2013. (Материалы). С. 82–85.
13. **Зеленкин, В.Г.** Внедрение и оценка системы менеджмента качества на предприятиях углеродной промышленности / В.Г. Зеленкин, И.Ю. Потороко // Сталь. 2013. (12).

14. **Лелека, С.В.** Теплоэлектрическое состояние печей графитирования Ачесона / С.В. Лелека, Е.Н. Панов, А.Я. Карвацкий, И.В. Пулинец // Киев: НТУ «КПИ», 2014. 238 с.
15. **Манин, А.В.** Электротехнологические процессы и установки / А.В. Манин // Рыбинск:, 2010. 188 с.
16. **Насифуллина, А.И.** Нефтяная коксующаяся добавка — сырьевой компонент для получения металлургического кокса. Часть 1. Формирование спекающих свойств нефтяной коксующейся добавки / А.И. Насифуллина, Р.Р. Габдулхаков, В.А. Рудко, И.Н. Пягай // Черные металлы. 2022. № №9. С. 13–20.
17. **Окороков, Н.В.** Дуговые сталеплавильные печи / Н.В. Окороков // 1971. 340 с.
18. **Панов, Е.Н.** Анализ развития печей графитирования кастнера в условиях потребностей современного рын / Е.Н. Панов, А.Ю. Педченко // Technology audit and production reserves. 2014. № 18 (№ 4/1). С. 57–60.
19. **Патент № 2753008** Способ получения нефтяного игольчатого кокса: **№ 2020138863: 27.11.2020: 11.08.2021** / Н.К. Кондрашева, Р.Р. Габдулхаков, Д.О. Кондрашев, В.А. Рудко. - 8 с.
20. **Поволоцкий, Д.Я.** Устройство и работа сверхмощных дуговых сталеплавильных печей / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, И.Ю. Зинуров // 1990. 176 с.
21. **Продукция:прокаленный нефтяной кокс:**[Электронный ресурс]. <https://www.el6.ru/ru/klientam/produkcziya-i-texnologii/produkcziya/prokalennyij-neftyanoj-koks/>Дата обращения 27.09.2022.
22. **Рахимов, М.А.** Проблемы утилизации полимерных отходов/ М.А. Рахимов, Г.М. Рахимова, Е.М. Иманов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8 (часть 2) – С. 331-334.
23. **Рзаев, К.В.** Российский рынок вторичной переработки пластмасс: состояние, тенденции, перспективы / К.В. Рзаев // Полимерные материалы. 2018. (8). С. 8–14.
24. **Рудко, В.А.** Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, С.Ю. Романовский, Д.О. Кондрашев // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38 (64). С. 69–75.
25. **Рудко, В.А.** Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры / В.А. Рудко // Санкт-Петербург: Диссертация, 2019. 149 с.
26. **Семин, А.Е.** Производство стали в электропечах / А.Е. Семин, Н.Н. Попов // дом МИСиС, Москва:, 2014. 61 с.
27. **Симонян, Л.М.** Техничко-экологические аспекты плавки в ДСП / Л.М. Симонян, А.Е. Семин // Издательск-е изд., Москва:, 2011. 156 с.
28. **Смольская, Н.А.** Мировые тенденции в сфере переработки полимерных отходов /

Н.А. Смольская, В.Н. Силич / Научные труды Белорусского государственного экономического университета. Выпуск 15 // Министерство образования Республики Беларусь, Белорусский госу.

29. **Тимошпольский, В.И.** Металлургические печи. Теория и расчеты. В 2 т. / В.И. Тимошпольский // Минск: Белорусская наука:, 2007.

30. **Фролов, Д.** Анализ рынка графитированных электродов в России [Электронный ресурс]. URL: https://www.megaresearch.ru/news_in/analiz-rynka-grafitirovannyh-elektrodov-v-rossii-1174. (дата обращения 12.06.2021).

31. **Яблакова, М.А.** Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций (обзор) / М.А. Яблакова, Е.А. Пономаренко, Н.В. Георгиевский // Известия СПбГТИ (ТУ). 2016. (34).

32. **Akhmetov, M.M.** Laws of transition of sulfur from petroleum mixes of the West-Kazakhstan in raw material of coking installation and in petroleum coke / M.M. Akhmetov, F.B. Kajrlieva, S.A. Bukanova, E.G. Telyashev, N.N. Karpinskaya // Bashkir Chemical Journal. 2009. № 2 (16). С. 119–122.

33. **Alcántara, R.** Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide / R.L. Alcántara, P. Ortiz, G.F. Tirado, J.L. Stoyanova // Journal of The Electrochemical Society. 2004. № 12 (151). С. A2113.

34. **Alekseev, A.I.** Influence of the development of the mineral resources sector of the arkhangel'sk region on the environment / A.I. Alekseev, O.S. Zubkova, O.O. Kononchuk // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects - 11th conference of the Russian-German Raw Materials. 2018. № 11. С. 437–447.

35. **Alexeev, A.I.** Pit sump drainage thickening to remove saponite rock suspension / O.S Zubkova, V. Vasiliev, R. Kurtenkov // Obogashchenie Rud. 2020. С. 35–40.

36. **Alian Moghadam, H.** Effects of TiO₂/SiC/SiO₂ coating on graphite electrode consumption in sublimation and oxidation states as determined by EAF simulation and experimental methods / A.Moghadam, H. Jabbari, M. Daneshmand, S. Rasouli Jazi, Saeid K. Arezoo // Surface and Coatings Technology. 2021. (420). С. 127340.

37. **Apal'kova, G.D.** Graphitized electrodes destruction under the thermal shock condition / G.D.Apal'kova // Novye огнеупоры (new refractories). 2018. № 3. С. 57–63.

38. **Bagheri, S.R.** Mesophase Formation in Heavy Oil Thesis for a degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering 2012.

39. **Basson, E.** 2021 World Steel in Figures // Worldsteel association. 2021.

40. **Bazhin, V.Y.** Structural modification of petroleum needle coke by adding lithium on calcining / V.Yu. Bazhin // Coke and Chemistry. 2015. № 4 (58). С. 138–142.

41. **Bernhauer, M.** Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of

the products—V. Catalysis by ferrocene/ M. Bernhauer, M. Braun, K.J. Hüttinger // Carbon.

42. **Boero, J.F.R.** Study of the AlCl₃ catalytic activity on aromatic hydrocarbons—I / J.F.R. Boero, J.A. Wargon // Carbon. 1981. № 5 (19). C. 333–340.

43. **Boytsova, A.** Pyrolysis Kinetics of Heavy Oil Asphaltenes under Steam Atmosphere at Different Pressures / A. Boytsova, N. Kondrasheva, J. Ancheyta // Energy & Fuels. 2018. № 2 (32). C. 1132–1138.

44. **Bragg, W.L.** The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / W.L. Bragg // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1913. № 610 (89). C. 248–277.

45. **Braun, M.** Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products—VI. Catalysis by iron benzoate and naphthoate / M. Braun, J. Kramer, K.J. Hüttinger // Carbon. 1995. № 10 (33). C. 1359–1367.

46. **Brooks, J.D.** The formation of graphitizing carbons from the liquid phase / J.D. Brooks, G.H. Taylor // Carbon. 1965. № 2 (3). C. 185–193.

47. **Brzowska, T.** Effect of polymeric additives to coal tar pitch on carbonization behaviour and optical texture of resultant cokes / T. Brzowska, J. Zieliński, J. Machnikowski // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1998. № 1 (48). C. 45–58.

48. **Cai, Y.** Influences of conductive additives on electrochemical performances of artificial graphite anode with different shapes for lithium ion batteries / Y. Cai, C. Fan // Electrochimica Acta. 2011. (58). C. 481–487.

49. **Cao, Q.** A novel method for removing quinoline insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields / Cao Qing, Xie Xiaolin, Li Jinpin, Dong Jinxiang // Fuel. 2012. (96). C. 314–318.

50. **Cao, Q.** Autocatalytic modification of coal tar pitch using benzoyl chloride and its effect on the structure of char / Qing Cao, Xiaolin Xie, Jinpin Li, Jinxiang Dong, Li'e Jin // Fuel Processing Technology. 2015. (129). C. 61–66.

51. **Chen, S.** Microstructure and performance of carbonization products of component from soft coal pitch / Chen Shi-lin, Xie Shao-peng, Fan Chang-ling, Guo Jian-guang, Li Xuan-ke // Journal of Saudi Chemical Society. 2018. № 3 (22). C. 316–321.

52. **Cheng, J.** Green needle coke-derived porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor / Junxia Cheng, Zhenjie Lu, Xuefei Zhao, Xingxing Chen, Yuhong Liu // Journal of Power Sources. 2021. (494). C. 229770.

53. **Cheng, X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene / Xianglin Cheng, Qingfang Zha, Xuejun Li, Xiaojun Yang // Fuel Processing Technology. 2008. № 12 (89). C. 1436–1441.

54. **Cheng, X.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and

polystyrene / Xianglin Cheng, Qingfang Zha, Jingtao Zhong, Xiaojun Yang // *Fuel*. 2009. № 11 (88). C. 2188–2192.

55. **Cuesta, A.** Raman microprobe studies on carbon materials / A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *Carbon*. 1994. № 8 (32). C. 1523–1532.

56. **Didchenko, R.** Method of forming an electrode from a sulfur containing decant oil feedstock. US Patent US5167796 A (1992).

57. **Doi, T.** Quantitative studies on the thermal stability of the interface between graphite electrode and electrolyte / Takayuki Doi, Liwei Zhao, Mingjiong Zhou, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki // *Journal of Power Sources*. 2008. № 2 (185). C. 1380–1385.

58. **Dolomatov, M.Y.** Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke / M.Y. Dolomatov // *C*. 2022. № 1 (8). C. 19.

59. **Dolomatov, M.Y.** Vliianie mezhmolekuliarnogo vzaimodeistviia na vykhod uglerodnykh produktov karbonizatsii [Influence of intermolecular interaction on the yield of carbon products of carbonization] / M.Yu. Dolomatov, L.V. Dolmatov, D.F. Varfolomeev // *KHimiia tverdogo topliva*. 1988. (№3). C. 56–58.

60. **Dong, Y.** Co-carbonization of brominated petroleum pitch, coal tar pitch and benzoyl chloride to prepare cokes/ DONG Ya-wei, XING Guo-zheng, JIN Li-e, LI Ping, CAO Qing // *New Carbon Materials*. 2019. № 3 (34). C. 258–266.

61. **Efimov, I.** Use of Partition Coefficients in a Hexane–Acetonitrile System in the GC–MS Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the Example of Delayed Coking Gas Oils / I. Efimov, V.G.Povarov, V. Rudko - 2021.

62. **Efimov, I.** Comparison of UNIFAC and LSER Models for Calculating Partition Coefficients in the Hexane–Acetonitrile System Using Middle Distillate Petroleum Products as an Example / I. Efimov, V.G. Povarov, V.A. Rudko // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022. № 27 (61). C. 9575–9585.

63. **Egorova, A.Y.** Application of the Method of X-Ray Fluorescence Analysis to Determine the Composition of Glassy and Crystalline Alloys of the Systems As_xS_{1-x} and As_xSe_{1-x} / A.Y. Egorova, E.S.Lomakina // *Key Engineering Materials*. 2020. (836). C. 97–103.

64. **Egorova, A.Y.** Determination of the composition of chalcogenid glasses AS_xSE_{1-x} by the method of X-ray fluorescent analysis / A.Y. Egorova, E.S. Lomakina, A.N. Popova // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. (1384). C. 012009.

65. **Eser, S.** Development of coke texture by thermal pretreatment of petroleum residua / S. Eser, F.J. Derbyshire, G.G. Karsner // *Fuel*. 1989. № 9 (68). C. 1146–1151.

66. **Eser, S.** Carbonization of petroleum feedstocks II: Chemical constitution of feedstock asphaltenes and mesophase development / S. Eser, R.G. Jenkins // *Carbon*. 1989. № 6 (27). C. 889–897.
67. **Feret, F.R.** Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction / F.R. Feret // *The Analyst*. 1998. № 4 (123). C. 595–600.
68. **Fernández-García, L.** Role of quinoline insoluble particles during the processing of coal tars to produce graphene materials /L. Fernández-García, P. Álvarez, A.M. Pérez-Mas, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, M. Granda // *Fuel*. 2017. (206). C. 99–106.
69. **Feshchenko, R.Y.** Analytical review of the foreign publications about the methods of rise of operating parameters of cathode blocks during 1995–2014 / R.Yu. Feshchenko, O.O. Erokhina, A.L. Kvanin, D.S. Lutskiy, V.V. Vasilyev// *CIS Iron and Steel Review*. 2017. C. 48–52.
70. **Feshchenko, R.Y.** Phosphate solution wetting of graphite blocks for magnesium electrolysis to enhance their oxidation resistance. Part 1 / R.Yu.Feshchenko, R.N. Eremin, O.O. Erokhina, V.M. Dydin // *Tsvetnye Metally*. 2020. C. 49–54.
71. **Feshchenko, R.Y.** Analysis of the Anode Paste Charge Composition / R.Yu. Feshchenko, E.A. Feshchenko, R.N. Eremin, O.O. Erokhina & V.M. Dydin // *Metallurgist*. 2020. № 7–8 (64). C. 615–622.
72. **Feshchenko, R.Y.** Analysis of methods for increasing the oxidation resistance of carbon-graphite products used in metallurgical and chemical units / R.Yu. Feshchenko, O.O. Erokhina, R.N. Eremin, B.E. Matylskiy // *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2021. № 3 (25). C. 380–390.
73. **Filatova, I.** Public-Private Partnership as a Tool of Sustainable Development in the Oil-Refining Sector: Russian Case / I. Filatova, L. Nikolaichuk, D. Zakaev, I. Ilin // *Sustainability*. 2021. № 9 (13). C. 5153.
74. **Fryazinov, V.V.** Production of needle coke / V.V. Fryazinov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1980. № 3 (16). C. 163–165.
75. **Gabdulkhakov, R.R.** Technology of Petroleum Needle Coke Production in Processing of Decantoil with the Use of Polystyrene as a Polymeric Mesogen Additive / R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko, V.G. Povarov, V.L. Ugolkov, I.N. Pyagay, and K. I. Smyshlyaeva // *ACS Omega*. 2021. № 30 (6). C. 19995–20005.
76. **Gabdulkhakov, R.R.** Quality assessment of needle coke used in the production of graphite electrodes for metallurgical furnaces / R. Gabdulkhakov, V. Rudko, I.I. Efimov, A.A. Spectoruk // *Tsvetnye Metally*. 2022. C. 46–56.
77. **Gabdulkhakov, R.R.** Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review) / R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko, I.N. Pyagay // *Fuel*. 2022.

(310). C. 122265.

78. **Gorlanov, E.S.** Electrolytic production of aluminium. Review. Part 1. Conventional areas of development / E.S. Gorlanov, V.N. Brichkin, A.A. Polyakov // *Tsvetnye Metally*. 2020. C. 36–41.

79. **Gorlanov, E.S.** Electrolytic production of aluminium. Review. Part 2. Development prospects / E.S. Gorlanov, R. Kawalla, A.A. Polyakov // *Tsvetnye Metally*. 2020. C. 42–49.

80. **Gül, Ö.** Characterization of Cokes from Delayed Co-Coking of Decant Oil, Coal, Resid, and Cracking Catalyst / Ö. Gül, G. Mitchell, R. Etter, J. Miller, and C.E. Burgess Clifford // *Energy & Fuels*. 2015. № 1 (29). C. 21–34.

81. **Guo, A.** Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking / A. Guo, X. Lin, D. Liu, X. Zhang, Z. Wang // *Fuel Processing Technology*. 2012. (104). C. 332–342.

82. **Hader, R.N.** Graphite Electrodes / R.N. Hader, B.W. Gamson, B.L. Bailey // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1954. № 1 (46). C. 2–11.

83. **Halim, H.P.** Preparation of needle coke from petroleum by-products / H.P. Halim, J.S. Im, C.W. Lee // *Carbon letters*. 2013. № 3 (14). C. 152–161.

84. **Hamada, T.** Coke powder heat-treated with boron oxide using an Acheson furnace for lithium battery anodes / H. Takeshi, S. Kimihito, K. Taro, // *Carbon*. 2002. № 13 (40). C. 2317–2322.

85. **Honda, H.** Carbonaceous mesophase: History and prospects / H. Honda // *Carbon*. 1988. № 2 (26). C. 139–156.

86. **Hurt, R.H.** Thermodynamics of carbonaceous mesophase / R.H. Hurt, Y.Hu // *Carbon*. 1999. № 2 (37). C. 281–292.

87. **Im, U.S.** Preparation of activated carbon from needle coke via two-stage steam activation process / Ui-Su Im, K. Jiyoun, H.L. Seon, Song mi Lee, Byung-Rok Lee, Dong-Hyun Peck, D. Jung // *Materials Letters*. 2019. (237). C. 22–25.

88. **Ismagilov, Z.R.** Structural Analysis of Needle Coke / Z.R. Ismagilov, S.A. Sozinov, A.N. Popova & V.P. Zaporin // *Coke and Chemistry*. 2019. № 4 (62). C. 135–142.

89. **Jäger, H.** *Industrial Carbon and Graphite Materials, Volume I* // W. Frohs, Wiley, 2021

90. **Janerka, K. & Dariusz** The carburizer influence on the crystallization process and the microstructure of synthetic cast iron / J. Krzysztof & Dariusz, Bartocha & Jan, Szajnar & Jezierski J. // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2010. (55). C. 851–859.

91. **Jiao, S.** Effects of olefins on mesophase pitch prepared from fluidized catalytic cracking decant oil / J. Shouhui, G. Aijun, W. Feng, Ch. Kun, L. He, Ummul-Khairi Ibrahim, Zongxian Wang, Lanyi Sun // *Fuel*. 2020. (262). C. 116671.

92. **Jiao, S.** Sequential pretreatments of an FCC slurry oil sample for preparation of feedstocks for high-value solid carbon materials / J. Shouhui, G. Aijun, W. Feng, Y. Yangyang, W.B. Bernard,

L. He, C. Kun, L. Dong, W. Zongxian, S. Lanyi // *Fuel*. 2021. (285). C. 119169.

93. **Jorge, A.** HYDRO-IMP Technology for Upgrading of Heavy Petroleum / A. Jorge // *Journal of Mining Institute*. 2017. (224). C. 229–234.

94. **Kalincheva, L.A.** Influence of coker feed properties on quality of graphitized electrodes / L.A. Kalincheva, V.P. Zaporin, I.G. Khatmullin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1996. № 2 (32). C. 80–84.

95. **Khairudinov, I.R.** Sovremennoe sostoianie i perspektivy razvitiia termicheskikh protsessov pererabotki neftianogo syria [Current state and prospects for the development of thermal treatment of petroleum raw materials] / I.R. KHairudinov, A.A. Tikhonov, V.V. Taushev, E.G. Teliashv // Ufa: INHP RB, 2015. 288 c.

96. **Khusnutdinov, I.** Extractive deasphalting as a method of obtaining asphalt binders and low-viscosity deasphalted hydrocarbon feedstock from natural bitumen / I. Khusnutdinov, I. Goncharova, A. Safiulina // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2021. № 2 (30). C. 69–73.

97. **Kondrasheva, N.K.** Determination of sulfur and trace elements in petroleum coke by X-ray fluorescent spectrometry / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, V.G. Povarov // *Coke and Chemistry*. 2017. № 6 (60). C. 247–253.

98. **Kondrasheva, N.K.** Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil / N.K. Kondrasheva, V.V. Vasil'ev, A.A. Boitsova.// *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. № 6 (52). C. 663–669.

99. **Krivtsov, E.B.** Effect of styrene additives on the cracking kinetics of components of high-sulfur vacuum residue / E.B. Krivtsov, A.V. Goncharo // *Petroleum Chemistry*. 2020. № 3 (60). C. 394–400.

100. **Kumar, S.** Catalyzing mesophase formation by transition metals / S. Kumar, M. Srivastava // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. (112). C. 192–200.

101. **Kumar, S.** Influence of presence/addition of asphaltenes on semi-coke textures and mesophase development in petroleum feed stocks / S. Kumar, M. Srivastava // *Fuel*. 2016. (173). C. 69–78.

102. **Kumar, S.** Enhancement of mesophase formation in paraffinic-rich clarified oil using transition metal catalysts (Cr and Cu) / S. Kumar, M. Srivastava // *Applied Petrochemical Research*. 2019. № 1 (9). C. 23–33.

103. **Kuznetsov, D.M.** A comparison of properties of electrodes graphitized by the Acheson and Castner methods / D.M. Kuznetsov, V.K. Korobov // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. № 9–10 (42). C. 355–359.

104. **Lee, J.M.** Characterization of green and calcined coke properties used for aluminum anode-grade carbon / J.M. Lee, J.J. Baker, J.G. Rolle, R. Llerena // 217th ACS National Meeting,

Dallas, Preprints of Symposia, Division of Fuel Chemistry. 1998. № 2 (43). C. 271–277.

105. **Legin-Kolar, M.** Petroleum coke structure: Influence of feedstock composition / M. Legin-Kolar, D. Ugarković // *Carbon*. 1993. № 2 (31). C. 383–390.

106. **Li, L.** Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch / L. Lei, L. Xiongchao, Zh. Yukun, D. Jinze, X. Deping, W. Yonggang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. (150). C. 104889.

107. **Li, M.** Relationship between Structural Modification of Aromatic-Rich Fraction from Heavy Oil and the Development of Mesophase Microstructure in Thermal Polymerization Process / L. Ming, L. Dong, L. Bin, H. Xulian // *Energy & Fuels*. 2016. № 10 (30). C. 8177–8184.

108. **Li, M.** Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development / L. Ming, L. Dong, M. Zhuowu, L. Bin, Yu. Shitao, D. Junwei, C. Wenlong // *Fuel*. 2018. (222). C. 617–626.

109. **Li, M.** Effects of Inductive Condensation on Mesophase Development during Aromatic-Rich Oil Carbonization / J. Shouhui, G. Aijun, W. Feng, Ch. Kun, L. He, Ib. Ummul-Khairi, W. Zongxian, S. Lanyi // *Energy & Fuels*. 2019. № 8 (33). C. 7200–7205.

110. **Lin, C.** Thermal Treatment of Fluid Catalytic Cracking Slurry Oil: Determination of the Thermal Stability and its Correlation with the Quality of Derived Cokes / L. Cunhui, W. Jingqi, Ch. Shuoyi, W. Zongxian, L. He, Ch. Kun, G. Aijun // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. (135). C. 406–414.

111. **Lin, Q.** Effect of rosin to coal-tar pitch on carbonization behavior and optical texture of resultant semi-cokes / Q. Lin, W. Su, Y. Xie // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. № 1 (86). C. 8–13.

112. **Litvinenko, V.** The Role of Hydrocarbons in the Global Energy Agenda: The Focus on Liquefied Natural Gas / V. Litvinenko // *Resources*. 2020. № 5 (9). C. 59.

113. **Litvinenko, V.** Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development / V. Litvinenko, P.S. Tsvetkov, M.V. Dvoynikov, G.V. Buslaev // *Journal of Mining Institute*. 2020. (244). C. 421.114. Liu D. [и др.]. Study on the Preparation of Mesophase Pitch from Modified Naphthenic Vacuum Residue by Direct Thermal Treatment // *Energy & Fuels*. 2016. № 6 (30). C. 4609–4618.

114. **Liu, D.** Study on the Preparation of Mesophase Pitch from Modified Naphthenic Vacuum Residue by Direct Thermal Treatment / L. Dong, L. Bin, L. Ming, Q. Fengjiao, Yu Ran, Y. Yuanxi, W. Chongchong // *Energy & Fuels*. 2016. № 6 (30). C. 4609–4618.

115. **LIU, J.** Effect of raw material composition on the structure of needle coke / L.Jie, S. Xue-mei, C. Lou-wei, F. Xiao-yong, S. Jun-he, X. Xian, T. Jia-yong, T. Yu-cheng, Z. Jin-xin, L. Dong // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021. № 4 (49). C. 546–553.

116. **Lou, B.** Modified Effects of Additives to Petroleum Pitch on the Mesophase Development of the Carbonized Solid Products / L. Bin, L. Dong, L. Ming, H. Xulian, M. Wenqian, and L. Renqing // *Energy & Fuels*. 2016. № 2 (30). C. 796–804.
117. **Machnikowski, J.** Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation—relevance to carbonization behavior / J. Machnikowski, H. Kaczmarska, I. Gerus-Piasecka, M.A. Díez, R. Alvarez, R. García // *Carbon*. 2002. № 11 (40). C. 1937–1947.
118. **Machnikowski, J.** Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers / J. Machnikowski, H. Machnikowska, T. Brzozowska, J. Zieliński // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002. № 2 (65). C. 147–160.
119. **Makarov, A.N.** Electromagnetism and the Arc Efficiency of Electric Arc Steel Melting Furnaces / A.N. Makarov, V.V. Rybakova, M.K. Galicheva // *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2014. № 07 (06). C. 184–192.
120. **Marsh, H.** Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 3. Co-carbonization of aromatic and heterocyclic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur / H. Marsh, J.M. Foster, G. Hermon, M. Iley, J.N. Melvin // *Fuel*. 1973. № 4 (52). C. 243–252.
121. **Mochida, I.** Carbonization of aromatic hydrocarbon—VII / I. Mochida, K. Otsuka, K. Maeda, K. Takeshita // *Carbon*. 1977. № 4 (15). C. 239–241.
122. **Mochida, I.** Evaluation of several petroleum residues as the needle coke feedstock using a tube bomb / I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, T. Oyama, Ya. Nesumi // *Carbon*. 1987. № 2 (25). C. 259–264.
123. **Mochida, I.** Puffing and CTE of carbon rods prepared from hydrodesulfurized petroleum needle coke / I. Mochida, S. Nakamo, T. Oyama, Y. Nesumi, Y. Todo // *Carbon*. 1988. № 5 (26). C. 751–754.
124. **Mochida, I.** Optimum carbonization conditions needed to form needle coke / I. Mochida, Yo. Korai, Y.Q. Fei, T. Oyama // *Oil and Gas Journal*. 1988. (86(18)). C. 73-74,76.
125. **Mochida, I.** Study of carbonization using a tube bomb: evaluation of lump needle coke, carbonization mechanism and optimization / I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai, Y.Q. Fei // *Fuel*. 1988. № 9 (67). C. 1171–1181.
126. **Mochida, I.** Carbonization in the tube bomb leading to needle coke: I. Cocarbonization of a petroleum vacuum residue and a FCC-decant oil into better needle coke / I. Mochida, Y. Korai, T. Oyama, Y. Nesumi, Y. Todo // *Carbon*. 1989. № 3 (27). C. 359–365.
127. **Mochida, I.** Co-carbonization of ethylene tar pitch and coal tar pitch to form needle coke / I. Mochida, Y.Q. Fei, Y. Korai, T. Oishi // *Fuel*. 1990. № 6 (69). C. 672–677.
128. **Mochida, I.** Semi-quantitative correlation between optical anisotropy and CTE of needle-like coke grains / I. Mochida, Y. Korai, T. Oyama // *Carbon*. 1987. № 2 (25). C. 273–278.

129. **Mochida, I.** Formation scheme of needle coke from FCC-decant oil / I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai // *Carbon*. 1988. № 1 (26). C. 49–55.
130. **Mondal, S.** Dissecting the cohesiveness among aromatics, saturates and structural features of aromatics towards needle coke generation in DCU from clarified oil by analytical techniques / S. Mondal, A. Yadav, V. Pandey, V. Sugumaran, R. Bagai, R. Kumar, P.R. Pradeep, S.K. Das, J. Christopher, G.S. Kapur, S.S.V. Ramakumar // *Fuel*. 2021. (304). C. 121459.
131. **Mora, E.** Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends / E. Mora, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003. (68–69). C. 409–424.
132. **Moriyama, R.** Effects of quinoline-insoluble particles on the elemental processes of mesophase sphere formation / R. Moriyama, J.-i. Hayashi, T. Chiba // *Carbon*. 2004. № 12–13 (42). C. 2443–2449.
133. **Muzyka, R.** Oxidation of graphite by different modified Hummers methods / R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz // *New Carbon Materials*. 2017. № 1 C. 15–20.
134. **Kondrasheva, N.K.** Comparative assessment of structural-mechanical properties of heavy oils of Timano-Pechorskaya province / N.K. Kondrasheva, F. D. Baitalov, A. A. Boitsova // *Journal of Mining Institute*. 2017. (225). C. 320–329.
135. **Nasifullina, A.I.** Petroleum coking additive is a raw material for production of metallurgical coke. Formation of sintering properties of petroleum coking additive / A. I. Nasifullina, R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko, I.N. Pyagay // *Chernye Metally*. 2022. № 9. C. 13–20.
136. **Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python** [Electronic resource]. URL: <https://github.com/lmfit/lmfit-py> (дата обращения 25.03.2022).
137. **Obara, T.** Carbonization behaviour of pitch in the presence of inert material / O. Toshiyuki, Y. Tetsuro, S. Yuzo, M. Harry // *Fuel*. 1985. № 7 (64). C. 995–998.
138. **Odenthal, H.J.** Review on Modeling and Simulation of the Electric Arc Furnace (EAF) / H.J. Odenthal, A. Kemminger, F. Krause, L. Sankowski, N. Uebber, N. Vogl // *steel research international*. 2018. № 1 (89). C. 1700098.
139. **Ostrovskiy, V.S.** Coal pitch as a binder / V.S Ostrovskiy, N.S. Starichenko // *Coke and Chemistry*. 2016. № 4 (59). C. 149–152.
140. **Panov, E.N.** Reasonable application analysis of Casnter graphitization furnaces according to the demands of modern market / E.N. Panov, A.U. Pedchenko // *Technology audit and production reserves*. 2014. № 1(18) (4). C. 57.
141. **Popova, A.N.** Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction / A.N. Popova // *Coke and Chemistry*. 2017. № 9 (60). C. 361–365.
142. **Popova, A.N.** Study of coke microstructure by combination of XRD analysis and SEM /

A.N. Popova, S.A. Sozinov // *Butlerov Communications*. 2018. № 11 (56). C. 82–89.

143. **Povarov, V.G.** Quantitative Determination of Trace Heavy Metals and Selected Rock-Forming Elements in Porous Carbon Materials by the X-ray Fluorescence Method / V.G. Povarov, T. N. Kopylova, M.A. Sinyakova, and V.A. Rudko // *ACS Omega*. 2021. № 38 (6). C. 24595–24601.

144. **Predel, H.** *Petroleum Coke* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.C. 1–21.

145. **Pysz, R.W.** Terminology for the structural evaluation of coke via scanning electron microscopy / R.W. Pysz, S.L. Hoff, E.A. Heintz // *Carbon*. 1989. № 6 (27). C. 935–944.

146. **Ramos-Fernández, J.M.** Preparation of mesophase pitch doped with TiO₂ or TiC particles / J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, F.R. Reinoso // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. № 2 (80). C. 477–484.

147. **Sadezky, A.** Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl // *Carbon*. 2005. № 8 (43). C. 1731–1742.

148. **Saitova, A.** Evaluation and comparison of thermodynamic and kinetic parameters for oxidation and pyrolysis of Yarega heavy crude oil asphaltenes / A. Saitova, S. Strokin, J. Ancheyta // *Fuel*. 2021. (297). C. 120703.

149. **Saltykova, S.N.** Microanalysis of Oil Shale of the Leningrad Field / S.N. Saltykova // *Key Engineering Materials*. 2020. (854). C. 188–193.

150. **Sámano, V.** An easy approach based on textural properties to evaluate catalyst deactivation during heavy oil hydrotreating / V. Sámano, M.S. Rana, J. Ancheyta // *Catalysis Communications*. 2020. (133). C. 105823.

151. **Sato, S.** Theory and experiment of thermal stress fracture of graphite electrodes for steel-making arc furnaces / S. Sato, R. Ishida, Y. Imamura // *Carbon*. 1997. № 3 (35). C. 353–363.

152. **Savchenkov, S.A.** Tendencies of innovation development of the Russian iron and steel industry on the base of patent analytics for the largest national metallurgical companies / S.A. Savchenkov, V.Y. Bazhin, O. Volkova // *CIS Iron and Steel Review*. 2020. C. 76–82.

153. **Sawarkar, A.N.** Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review / A.N. Sawarkar, A.B. Pandit, S.D. Samant, J.B. Joshi // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2007. № 1 (85). C. 1–24.

154. **Scherrer, P.** *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912.C. 387–409.

155. **Sharikov, Y.V.** Mathematical Model of Optimum Control for Petroleum Coke Production in a Rotary Tube Kiln / Y.V. Sharikov, F.Y. Sharikov, K.A. Krylov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. № 4 (55). C. 711–719.

156. **Shi, K.** A Comparison of Ethylene-Tar-Derived Isotropic Pitches Prepared by Air Blowing and Nitrogen Distillation Methods and Their Carbon Fibers / K. Shi, J. Yang, C. Ye, H. Liu, X. Li // *Materials*. 2019. № 2 (12). C. 305.
157. **Shui, H.** Effect of coal soluble constituents on caking property of coal / H. Shui, M. Zheng, Z. Wang, X. Li // *Fuel*. 2007. № 10–11 (86). C. 1396–1401.
158. **Song, H.** Influence of ferrocene addition on the morphology and structure of carbon from petroleum residue / H. Song, X. Chen, X. Chen, // *Carbon*. 2003. № 15 (41). C. 3037–3046.
159. **Speight, J.G.** On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes / J.G. Speight, S.E. Moschopedis // 1982.C. 1–15.
160. **Sultanbekov, R.** Studies of mixing high viscosity petroleum and pyrolysis resin to improve quality indicators / R. Sultanbekov, M. Nazarova // *Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues*. 2019. C. 97–102.
161. **Tano, T.** Process for producing needle coke for graphite electrode and stock oil composition for use in the process / T. Tano, T. Oyama, T. Oda, I.H.H Fujinaga. // 2011.
162. **Taylor, G.H.** Influence of QI on mesophase structure / G.H. Taylor, G.M. Pennock, J.D. Fitz Gerald, L.F. Brunckhorst // *Carbon*. 1993. № 2 (31). C. 341–354.
163. **Valiavin, G.G.** Nekotorye osobennosti termoliza vysokomolekuliarnoi chasti nefi [Some features of thermolysis of the high molecular weight part of oil] / G.G. Valiavin, M.I. Dolomatov, E.V. Artamonova // *KHimiia i tekhnologiia topliv i masel*. 1980. (№3). C. 54–56.
164. **Wang, Y.** Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra / Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R.L. McCreery // *Chemistry of Materials*. 1990. № 5 (2). C. 557–563.
165. **Warren, B.E.** X-ray diffraction in random layer lattices / B.E. Warren // *Physical Review*. 1941. № 9 (59). C. 693–698.
166. **Wulff, G.** Über die Kristallröntgenogramme / G. Wulff // *Physikalische Zeitschrift*. 1913. (14). C. 217–220.
167. **Xiao, J.** Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke / J. Xiao, F. Li, Q. Zhong, J. Huang, B. Wang, Y. Zhang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016. (117). C. 64–71.
168. **Yang, Y.** Efficient preparation of mesocarbon microbeads by pyrolysis of coal-tar pitch in the presence of rosin / Y. Youjie, L. Qilang, H. Yunqing, G. Danyu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. № 2 (91). C. 310–315.
169. **Yoshikazu, N.** Process for producing coking additive for coke production and process for producing coke / N. Yoshikazu // 2010.
170. **Zha, Q.** Composition changes in the Co-carbonization of FCC slurry and VR / Q. Zha, Y. Guo, Zh. Ye, Wu Ming-bo, Z. Yuzhen // *American Chemical Society, Division of Petroleum*

Chemistry, Preprints. 2003. C. 66–70.

171. **Zhang, X.** Effects of the addition of conductive graphene on the preparation of mesophase from refined coal tar pitch / X. Zhang, Z. Ma, Y. Meng, M. Xiao, B. Fan, H. Song, Y. Yin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. (140). C. 274–280.

172. **Zhang, Z.** Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock / Z. Zhang, K. Chen, D. Liu, B. Lou, M. Li, S. Guo, R. Yu, B. Wu, G. Li // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. (156). C. 105097.

173. **Zhang, Z.** The effect of heat pretreatment of heavy oil on the pyrolysis performance and structural evolution of needle coke / Z. Zhang, H. Du, S. Guo, Z. Chen, F. Wen, N. Shi, M. Li, B. Wu, G. Li, J. Zhang, Z. Ma, D. Liu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. (157). C. 105172.

174. **Zhang, Z.** Probing the effect of molecular structure and compositions in extracted oil on the characteristics of needle coke / Z. Zhang, H. Du, S. Guo, B. Lou, R. Yu, X. Gong, Z. Li, M. Li, Y. Duan, H. Yuan, D. Liu // *Fuel*. 2021. (301). C. 120984.

175. **Zhang, Z.** Co-carbonization behavior of the blended heavy oil and low temperature coal tar for the preparation of needle coke / Z. Zhang, B. Lou, N. Zhao, E. Yu, Z. Wang, H. Du, Z. Chen, D. Liu // *Fuel*. 2021. (302). C. 121139.

176. **Zhao, D.** Oxygen functionalization boosted sodium adsorption-intercalation in coal based needle coke / D. Zhao, H. Zhao, J. Ye, W. Song, S. Miao, H. Shen, Y. Zhao, M. Kang, Z. Li // *Electrochimica Acta*. 2020. (329). C. 135127.

177. **Zhu, H.** Transformation of microstructure of coal-based and petroleum-based needle coke: Effects of calcination temperature / H. Zhu, Y. Zhu, Y. Xu, C. Hu, S. Lai, L. Gao, X. Zhao // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. № 5 (16).

178. **Zhu, Y.** Study on the Pyrolysis Characteristic and the Microstructure of the Pyrolysis Products of β Resins from Different Coal Tar Pitch / Y. Zhu, X. Zhao, L. Gao, S. Lai // *Journal Chemical Society of Pakistan*. 2018. (40(2)). C. 343–353.

179. **Zhu, Y.** Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part I): The Effects of Aromatic Index (f a) in Refined Coal Pitch / Y. Zhu, Y. Zhu, C. Zhao, Y. Xu, C. Hu, and X. Zhao // *Energy & Fuels*. 2019. № 4 (33). C. 3456–3464.

180. **Zhu, Y.** Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part II): The Effects of β Resin in Refined Coal Pitch / Y. Zhu, C. Hu, Y. Xu, C. Zhao, X. Yin, and X. Zhao // *Energy & Fuels*. 2020. № 2 (34). C. 2126–2134.

181. **Zhu, Y.** Preparation and Characterization of Coal-Pitch-Based Needle Coke (Part III): The Effects of Quinoline Insoluble in Coal Tar Pitch / Y. Zhu, H. Liu, Y. Xu, C. Hu, C. Zhao, J. Cheng, X. Chen, X. Zhao // *Energy & Fuels*. 2020. № 7 (34). C. 8676–8684.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Патент на изобретение

Форма № 01 ИЗ-2014

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2022126327/04(057357)

*При перетиске просим ссылаться на номер заявки***Исходящая корреспонденция от****13.12.2022**

ФГБОУ ВО СПГУ, Патентно-лицензионный отдел
21 линия, В.О., 2
Санкт-Петербург
190106

РЕШЕНИЕ
о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2022126327/04(057357)

(22) Дата подачи заявки 10.10.2022

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 6 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
039AA693000AAF80874ECA83C664A50CA7
Владелец: Траяновича
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 08.09.2022 по 08.09.2023

Д. В. Травников



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ», к.т.н.

Никифоров С.А.

« 24 » 2022 г.

АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации
Габдулхакова Рената Раилевича
по научной специальности (2.6.2, Metallurgy черных, цветных
и редких металлов)

Комиссия (НТС, рабочая, специальная) в составе:

Председатель: Скворцов Александр Петрович, к.т.н.;

Члены комиссии: Бирюков Юрий Вячеславович.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему
**«Разработка технологии графитированных электродов для дуговых
сталеплавильных печей при полимерной модификации сырья
игольчатых коксов»**, представленной на соискание ученой степени
кандидата наук, используются сотрудниками ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ» в
разработке рекомендаций для металлургических предприятий, в том числе:

- экспериментальные данные по установленным составу и свойствам углеродных материалов, применяемых в металлургических агрегатах;
- экспериментальные данные по свойствам обожженных углекоксовых композитов для графитированных электродов металлургических печей;

– рекомендаций по технологическому оформлению сталеплавильного, коксохимического и графитового цехов в условиях одного металлургического предприятия замкнутого цикла.

Использование указанных результатов позволит, ориентируясь на полученные результаты экспериментальных исследований, повысить эффективность работы металлургических агрегатов.

Председатель комиссии

Зам. генерального директора
ООО «Эксперт-Ал»



А.П. Скворцов

Члены комиссии:

Главный специалист
ООО «Эксперт-Ал»



Ю.В. Бирюков