

О Т З Ы В

ВХ. № 9-202 от 15.09.23

официального оппонента доктора технических наук Эпштейн Светланы

Абрамовны на диссертацию Крылова Кирилла Андреевича на тему:

«Разработка технологии производства электродов из нефтяных коксов для руднотермических печей при термофизическом воздействии», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации

Основными направлениями современного развития металлургии являются повышение энергоэффективности производства, снижение экологической нагрузки на окружающую среду при одновременном обеспечении высокого качества конечной продукции и минимизации отходов. Важным элементом руднотермических печей, которые широко используются в черной и цветной металлургии, в том числе для производства кремния, является углеграфитовый электрод. Качество таких электродов в значительной степени зависит как от применяемых сырьевых материалов (коксы и пеки нефтяного или каменноугольного происхождения), так и от особенностей технологических переделов, обеспечивающих высокие потребительские свойства продукции. В настоящее время существует серьезный дефицит качественного электродного кокса, что обуславливает необходимость поиска новых прекурсоров для его производства. Одним из возможных ресурсов для получения электродного кокса является «сырой» нефтяной кокс – побочный продукт переработки нефти. В связи с этим возникает ряд проблем, связанных с необходимостью доведения «сырого» кокса до требуемого качества и усовершенствованием технологий производства электродов на его основе. В этой связи, диссертационная работа К.А. Крылова, целью которой является разработка технологии получения структурированной электродной массы из нефтяных коксов при термофизическом воздействии с использованием специального экструдера, предназначенного для получения углеграфитовых электродов с высокими характеристиками, является безусловно актуальной.

Научная новизна диссертации

Автором получены новые данные о влиянии температуры прокалики нефтяного кокса на изменение его структурных параметров. Установлено, что увеличение теплопроводности кокса после прокалики при температурах 1000 и 1200 °С связано с увеличением содержания кристаллитного углерода. ИК-спектроскопия образцов сырого кокса и образцов после прокалики позволила автору доказать, что преобразование структуры кокса связано с удалением алифатических, гетероатомных и непредельных соединений, а также с процессами ароматизации и поликонденсации углеродных структур.

На основании исследования кинетики прокалики нефтяного кокса разработана математическая модель процесса для трубчатой вращающейся печи. Математическая модель позволяет обосновать оптимальный температурный

профиль печи и обосновать критический размер гранул кокса, обеспечивающий равномерный прогрев сырья.

Предложены механизмы разрушения углеграфитового электрода в расплаве, в том числе, обусловленные окислением поверхности, потерей массы на торцах электрода, сублимацией электрода и механическим разрушением боковых граней. Показано, что основными причинами разрушения электродов являются разница в размере и толщине слоев в структуре материала и его неоднородность.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и трех приложений.

Во введении автор убедительно обосновывает актуальность выбранной темы исследования, формулирует основные задачи работы, ее научную новизну, теоретическое и практическое значение, описывает методологию исследования, а также формулирует 2 научных положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена аналитическому обзору технологий производства электродов для руднотермических печей. Автор подробно описывает современные методы получения нефтяного кокса, отмечает основные проблемы технологии переработки «сырого» кокса в электродный кокс требуемого для производства электродов качества, в том числе связанные с процессами термической обработки. Также автор анализирует основные технологические параметры процесса обжига, а также приводит обзор основных типов оборудования для этого процесса. На основании анализа литературных данных о материальном и энергетическом балансе установок прокалки кокса, особенностей химического состава сырого кокса, определяющих кинетику его прокалки и в конечном итоге качество углеграфитовых электродов, а также современных технологий направленного формирования структуры электродов с использованием экструдеров, автор обосновывает актуальность работы и основные задачи исследования.

Во второй главе диссертации рассмотрены методы исследования процесса прокалки нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи и свойств углеграфитовых материалов. Автор обосновывает контролируемые и неконтролируемые параметры печей и предлагает принципиальную схему ее автоматизации. Автор предлагает в качестве основного параметра контроля качества кокса в печи использовать потерю его массы. Для целей контроля процесса термической обработки по обоснованным параметрам выбрано соответствующее измерительное оборудование, в том числе для измерения температур процесса, давления, разрежения, расхода газов и содержания кислорода в дымовых газах. Предложены лабораторные тесты для определения реакционной способности кокса по результатам термогравиметрического анализа и по испытаниям кокса в лабораторных установках, моделирующих реальные производственные условия. Для оценки изменения структуры нефтяного кокса

после прокаливания предложено использовать метод электронной сканирующей микроскопии. Отдельно приведено подробное описание алгоритма математического моделирования процесса прокаливания кокса в трубчатой печи, в том числе, блок-схема процесса и основные уравнения и преобразования, описывающие основные стадии процесса в разных зонах печи, технологические параметры и связанные с ними характеристики кокса. Приведенная автором методика выбора оптимального режима работы трубчатой печи основана на исследовании кинетики прокаливания. В качестве критерия оптимизации процесса для математической модели автор обосновывает показатель, отражающий потерю массы «сырого» кокса. Также во второй главе приведено описание методологии испытаний электродных масс и полученных в работе электродов. Автор делает обоснованное заключение, что оптимизация процесса прокаливания является необходимым элементом, определяющим качество электродной массы для дальнейшего термофизического воздействия и в итоге получаемых электродов.

Третья глава посвящена исследованию влияния температурного режима и кинетики прокаливания нефтяного кокса на качество электродной массы. Автор приводит исходные данные для исследования кинетики процесса – результаты термогравиметрических испытаний кокса в инертной (имитация прокаливания) и в среде кислорода (устойчивость «сырого» кокса к окислению). Для исследования кинетики прокаливания нефтяного кокса предложена кинетическая модель, основанная на рассмотрении системы химических реакций, описывающих образование газообразных продуктов и прокаленного кокса. В результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных по предложенной схеме результатов, доказана адекватность применяемой кинетической модели процесса прокаливания кокса. Разработанная автором кинетическая модель была применена для определения оптимальных условий процесса прокаливания кокса в трубчатой печи. В третьей главе приведены также результаты экспериментальных исследований характеристик прокаленного нефтяного кокса. Показано, что теплопроводность кокса после прокаливания в температурном интервале 1100-1200 °С, обоснованном автором как оптимальный, возрастает примерно вдвое. Для объяснения этого эффекта автор приводит результаты исследования коксов методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты подтверждают, что определенный автором оптимальный температурный режим процесса обжига обеспечивает трансформацию структуры кокса, в результате чего происходит снижение содержания в нем аморфной составляющей и увеличение содержания кристаллического углерода, что в итоге обуславливает рост теплопроводности материала. Также в работе приведены аналитические расчеты оптимальных размеров гранул кокса для обеспечения равномерного прогрева материала в прокаливающей печи. Для этого разработана математическая модель, описывающая тепловой процесс в отдельной грануле. Результаты расчетов позволили определить критический размер гранул, который для конкретного типа нефтяного кокса, исследованного в работе, составил 0,3 м. В результате

математического моделирования и экспериментальных исследований автором обоснованы оптимальные условия процесса прокали нефтиного кокса, обеспечивающие получение кокса с высокими показателями теплопроводности. Показано, что выбор оптимального температурного профиля в трубчатой вращающейся печи при заданной продолжительности проведения процесса прокаливании нефтиного кокса оказывает определяющее влияние на формирование необходимых свойств получаемой продукции, что подтверждается исследованием показателей теплопроводности и структуры образцов кокса в зависимости от их термической обработки. Полученные результаты позволили обосновать, выдвинутое автором 1-е научное положение.

Четвертая глава диссертации посвящена обоснованию термофизического воздействия на электродную массу для получения равномерной структуры электродов на основе нефтиного кокса для руднотермических печей. Автором проведены аналитические исследования причин разрушения электродов в руднотермической печи. Предложены критерии оценки разрушения электродов и метод оценки их структуры, основанный на наложении трафаретной матрицы. Результаты этой работы позволили выявить основные причины разрушения электродов, в том числе разницу в размере и толщине слоев в структуре материала, его неоднородность и наличие неоднородностей на его поверхности. Это позволило автору обосновать применение дополнительной технологической операции – термофизического воздействия, обеспечивающее получение однородного материала электродов с улучшенными показателями электропроводности, химической и механической стойкости за счет формирования направленной и равномерной структуры. Автор приводит методологию исследования, описание лабораторного оборудования и схему промышленного экструдера, часть узлов которого может быть использована для реализации термофизического воздействия. На разработанную в работе установку автором получен патент № 2784238 Российская Федерация, МПК С10В 55/00. «Установка для получения игольчатого кокса». Автор подробно описывает механизм формирования и преобразования структуры электродной массы в условиях термофизического воздействия и соответствующие технологические операции получения электродов. Результаты испытаний электродов, полученных на лабораторной установке, в условиях, имитирующих плавку кремния, исследование структуры и качественных характеристик электродов, полученных с применением термофизического воздействия и по традиционным технологиям, позволили обосновать второе научное положение.

Таким образом, представленные автором результаты аналитических, теоретических и экспериментальных исследований не вызывают сомнений в обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.

Научные результаты, их ценность

К наиболее значимым научным результатам, полученным лично автором, следует отнести:

- разработанную в рамках диссертационного исследования кинетическую модель процесса прокали «сырого» нефтяного кокса, которая основана на фундаментальных представлениях о механизме химических реакций, протекающих при высокотемпературной обработке углеродсодержащих материалов, современных методах математического моделирования и использовании специализированных пакетов программного обеспечения. Предложенная модель может быть использована в качестве универсального инструмента для выбора оптимальных условий процесса прокали нефтяного сырья различного состава;

- закономерности формирования и преобразования структуры электродной массы при термофизическом воздействии и методологию выбора оптимальных условий процесса в зависимости от заданных характеристик конечной продукции.

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 5 печатных работах, 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 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение и 1 свидетельство на программу для ЭВМ.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость результатов заключается в научном обосновании и разработке математических моделей и алгоритмов, адекватно описывающих процессы прокали нефтяного кокса, массо- и теплоперенос в трубчатой вращающейся печи и выбор оптимальных условий технологических процессов.

Практическая значимость полученных результатов. Разработана программа для расчетов энергоэффективности трубчатой вращающейся печи для прокали нефтяного кокса, на которую получено Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Получен патент на установку для получения игольчатого кокса. Разработаны методические подходы для определения оптимальных условий прокали нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи. Обоснованы оптимальные режимы термофизического воздействия для получения структурированной электродной массы.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты работы внедрены в производственную практику предприятия АО «Русал ВАМИ» при производстве кремния в руднотермических печах. Полученные результаты могут быть применены для создания систем автоматического контроля и управления производственными процессами прокали углеродсодержащих материалов; для оптимизации технологических условий процессов производства нефтяного кокса при проектировании новых и реализации существующих технологий. Рекомендуется использовать результаты работы для создания образовательных программ высшей школы и дополнительного профессиональной

образования для специалистов электродной и металлургической отрасли.

Замечания и вопросы по работе

При ознакомлении с диссертационной работой сформулированы следующие основные замечания:

1. Литературный обзор (глава 1) содержит много избыточной информации, не имеющей прямого отношения к теме диссертации. В то же время собственно технологии получения электродной массы посвящены в обзоре всего 4 стр.

2. В выводах к первой главе автор указывает, что анализ данных из открытых источников показал, что в России существует профицит нефтяного кокса, но вместе с тем наблюдается колоссальный дефицит высококачественного электродного кокса, который может быть получен путем должной термической обработки «зеленого» нефтяного кокса. Однако такой вывод ошибочен, ведь кондиционный «сырой кокс», пригодный для углеродных высококачественных изделий и графитированных электродов, получают только из сырья определенного качества (малосернистых продуктов пиролиза, газойлей термокаталитического крекинга, малосернистых прямогонных гудронов, специально подготовленных каменноугольных смол). Если исходное сырье коксования получают из тяжелых остатков ненадлежащего качества, то прокалкой кокса довести его качество до кондиции невозможно.

3. При изложении диссертации автор достаточно произвольно использует по всему тексту терминологию, уравнивая, например, понятия «прокалка» и «обжиг», «кокующиеся угли» и «каменноугольный кокс», «графитированные» и «обожженные» и т.п.

4. В работе не приведено подробное описание методики проведения термогравиметрического анализа, а также четкое указание, какие именно данные и как использованы для кинетических расчетов. На рис. 3.1 (стр.74) на графике отсутствует экспериментальная кривая потери массы образца кокса.

5. В работе отсутствует информация о характеристиках применяемых в работе сырьевых материалах. Отсутствие такой информации затрудняет понимание многих аспектов работы, в том числе связанных с вопросами формирования структуры и свойств электродной массы.

6. Автор не приводит, в большинстве случаев, подробное описание методик измерений характеристик кокса или указание их статуса (стандарт, аттестованная методика и т.п.). Также в работе отсутствуют метрологические характеристики применяемых методов (погрешности, стандартные отклонения и т.п.). Автору следовало бы в главе 2 дать информацию по всем применяемым методам, а не распылять ее по отдельным главам.

7. В целом, методической части оценки качественных характеристик коксов, электродных масс, электродов в работе уделено крайне мало внимания. Часто не ясно из текста диссертации, какие образцы исследуются и их происхождение. Нет соответствия между значениями удельного

электросопротивления, теплопроводности и ТКЛР (табл. 4.3.). Самый низкий ТКЛР должен быть у самого анизотропного образца. Также, следует рекомендовать автору для подтверждения структуры игольчатого кокса использовать традиционную практику – бальную систему по ГОСТ 26132-84.

8. Работа содержит грамматические ошибки, имеются повторы и пропуски слов.

Сделанные замечания имеют в большей степени рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку работы.

Заключение по диссертации

Диссертация «Разработка технологии производства электродов из нефтяных коксов для руднотермических печей при термофизическом воздействии», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Крылов Кирилл Андреевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Официальный оппонент

Руководитель научно-учебной испытательной
лаборатории «Физико-химия углей»

д.т.н., с.н.с.

Эпштейн Светлана Абрамовна

12.09.2023

Сведения об официальном оппоненте:

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»»

Почтовый адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.

Официальный сайт в сети Интернет: <https://misis.ru/>

эл. почта: s.apshtein@misis.ru

телефон: +7-916-5970301

ПОДПИСЬ
Проректор
и общим
НИТУ М
ЗАВЕРЯЮ
И.М. Исаев