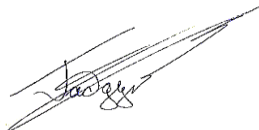


На правах рукописи

Габдулхаков Ренат Раилевич



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

Специальность 2.6.2. Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2023

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук

Поваров Владимир Глебович

Официальные оппоненты:

Шешуков Олег Юрьевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», институт новых материалов и технологий, директор;

Савченков Сергей Анатольевич

кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть Научно-технический центр», управление по работе с интеллектуальной собственностью, руководитель направления.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 28 июня 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ГУ.5 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 апреля 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



НИКОЛАЕВА
Надежда Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, ЭГСП – электрод графитированный специальный пропитанный, SHP – Super High Power или ЭГПК – 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 6», 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). В Санкт-Петербургском горном университете значительный вклад в развитие технологии получения углеграфитовых изделий внес Рапорт М.Б. Работы по модификации углеродных материалов прово-

дятся под руководством Бажина В.Ю. К международным исследованиям по изучению закономерности влияние 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., Leginkolar 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. 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 для графитированных электродов ДСП.

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

5. Анализ 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.

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 игольча-

того 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). 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.

Методология и методы исследований. Для реализации поставленной цели и решения задач проводились исследования по коксованию базового и полимер-модифицированного сырья, прокालке 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 высокомоощных 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 двукратной 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 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 по получению и прокалке игольчатого кокса из базового и полимер-модифицированного сырья; 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, 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 приложения. Содержит 154 страницы машинописного текста, 54 рисунка, 43 таблицы и список литературы из 181 наименований.

Благодарности. Автор выражает 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлены цель и задачи работы, отражены ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен анализ влияния качества графитированных электродов на эффективность работы дуговой сталеплавильной печи, обзор состояния производства игольчатого кокса и графитированных электродов ДСП. Установлены требования к качеству и составу нефтяного и угольного сырья, обеспечивающие получение игольчатого кокса для графитированных электродов ДСП. Классифицированы модифицирующие добавки для сырья игольчатого кокса.

Во второй главе представлены материалы и методы исследования состава и качества сырья процесса коксования, получения и прокалики игольчатого кокса, а также комплекс физико-химических методов исследования прокаленных игольчатых коксов. Описаны методы дозирования, формовки и обжига углекоксовых электродов, полученных на основе прокаленного игольчатого кокса и методы исследования качества электродов. В качестве базового

сырья для получения игольчатого кокса исследовались два вида декантированного тяжелого газойля каталитического крекинга различного состава (Г1 и Г2), а также два вида тяжелой смолы пиролиза, полученные в ходе пиролиза бензиновой фракции (СБ) и газо-бензиновой фракции (СГБ).

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по установлению состава и качества четырех различных видов базового сырья игольчатого кокса. Представлены результаты экспериментальных исследований получения игольчатого кокса с улучшенной морфологией на базе полимер-модифицированного сырья.

В четвертой главе выполнена оценка влияния качества модифицированного игольчатого кокса на эффективность работы ДСП. Представлены результаты исследований по сравнительному анализу лучшего образца игольчатого кокса, полученного из полимер-модифицированного сырья при установленных оптимальных условиях с зарубежными промышленно применяемыми прокаленными игольчатыми коксами для оценки его качества. Представлены сравнительные результаты исследований по получению углекоксовых электродов, полученных с применением в шихте игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья и лучшего промышленного игольчатого кокса.

В пятой главе описана разработанная принципиальная технологическая схема оформления полного цикла получения графитированных электродов ДСП на основе прокаленного игольчатого кокса из полимер-модифицированного высокоароматизированного сырья в рамках металлургического комбината. Выполнена экономическая оценка получения игольчатого кокса из полимер-модифицированного сырья.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

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. 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. Вследствие этого, основным определяющим фактором эксплуатационных свойств электрода является качество применяемого игольчатого кокса. В свою очередь, качество игольчатого кокса определяется в первую очередь составом и физико-химическими свойствами сырья замедленного коксования. Высокое содержание ароматических углеводородов способствует образованию мезофазы низкой вязкости, что благоприятно при создании диффузионных условий для коалесценции и роста мезофазных сфер. Наиболее благоприятно на формирование анизотропной структуры влияет тетра- и трициклическая ароматика, в количестве 12,3-17,4 % масс.

Наличие нафтеновых колец является важным параметром в управлении процессом карбонизации с точки зрения развития мезофазы. Процесс карбонизации протекает по радикально-цепному механизму, при этом склонность нафтенов к переносу водорода препятствует протеканию реакций с уменьшением молекулярного размера и замедляет процесс крекинга.

К нежелательным компонентам при образовании игольчатого кокса относят асфальтены. При увеличении доли асфальтенов в сырье от 0 до 3 % масс. объемная доля мезофазы в получаемых пеках снижалась и увеличивалась доля мозаичной структуры.

Олефиновые углеводороды также являются нежелательными компонентами для развития мезофазы поточной структуры и последующего получения игольчатого кокса. Прежде всего, олефины представляют собой высокореакционные компоненты, снижающие стабильность исходного сырья.

Алканы, 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 к ароматическим соединениям – 5 к 100, а содержание первых – 3 % масс. к общему весу сырья.

На качество получаемого игольчатого кокса, оказывают воздействие QI-компоненты (вещества нерастворимые в хинолине) и неорганическая часть сырья – гетероатомы и металлы. Негативное влияние QI-компонентов обуславливается высокой термической стабильностью данных веществ.

Нежелательным компонентом сырья для получения игольчатого кокса также является сера. Ее содержание в коксе допускается до 0,5 % масс. Высокие температурные нагрузки, при которых работает электрод из игольчатого кокса с высоким содержанием серы, могут привести к его растрескиванию.

Установленные на основании анализа научно-технической литературы параметры нефтяного и угольного сырья, обеспечивающие формирование игольчатого кокса, приведены в таблице 1 и в таблице 2.

Предварительная подготовка сырья игольчатого кокса позволяет различными способами увеличить долю желательных компонентов в исходном сырье, обеспечить необходимые вязкостные характеристики, стабилизировать его, а также в некоторых случаях снизить долю примесей. Одним из таких способов подготовки сырья является внедрение в него добавок. Все применяемые модифицирующие добавки к сырью игольчатого кокса были классифицированы на 4 группы (таблица 3): доноры мезогенных компонентов – обеспечивают оптимальный состав сырья коксования; 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 прокаливания в кокс.

Наиболее перспективными модификаторами являются органические соединения, а именно полимеры и углеводородные

фракции. Применение полимеров в производстве игольчатого кокса может позволить эффективно модифицировать сырье и утилизировать отходы полимерной промышленности.

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.

На основании производства электростали 20,4 млн тонн в год и потребности металлургических комбинатов в графитированных электродах (~100 тыс. тонн. год), факторе удаленности предприятий графитированной продукции от сталеплавильного производства и возможной утилизации хвостов технологии получения игольчатого кокса, графитированных электродов и электростали, установлена целесообразность размещения принципиальной технологической схемы получения графитированных электродов на металлургическом предприятии (Рисунок 1).

В ходе проведения исследований по разработке технологической линии, рассмотрены четыре низкосернистых, малозольных, высокоароматизированных видов сырья различного углеводородного состава (таблица 4).

Исходя из требований к сырью игольчатого кокса (таблица 1), наиболее потенциально пригодным является декантойль Г1.

На лабораторной установке коксования углеводородного сырья проведены испытания по коксованию базового и полимер-модифицированного сырья при 495-505 °С и избыточном давлении 0,35 МПа с получением сырого игольчатого кокса, материальные балансы опытов представлены в таблице 5.

В дальнейшем образцы сырого игольчатого кокса подвергнуты прокатке в токе азота при 1250 °С в течение 1 часа. Физико-химические характеристики прокаленных образцов представлены в таблице 6.

Исходя из оценки балла микроструктуры (рисунок 2), результатов сканирующей электронной микроскопии (таблица 7) и изучения физико-химических свойств полученных прокаленных коксов, наиболее структурированные игольчатые коксы получены из сырья Г1 модифицированного полистиролом (опыты 1-5). Для которых также оценены параметры кристаллической решетки (таблица 8, рисунок 3) и проведены дилатометрические исследования (рисунок 4).

При коксовании декантоля (Г1) с добавкой полистирола в количестве от 0 до 15 % масс. и последующей прокалке были получены игольчатые коксы с баллом 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. (рисунок 5). Экстремальная зависимость объясняется значительным увеличением вязкости системы при добавлении более 10 % масс. полистирола (динамическая вязкость при 50 °С системы, состоящей на 85 % масс. из декантоля 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, включая КТЛР. Данный образец был сопоставлен (таблица 9) с зарубежными промышленными прокаленными образцами игольчатых коксов.

Для дальнейшей сравнительной оценки игольчатых коксов проведена оценка микроструктуры (таблица 10), сканирующая электронная микроскопия (таблица 11), рентгеноструктурный анализ (таблица 12, рисунок 6) и спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) промышленных образцов и лабораторного №4.

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 (таблица 9). Исходя из СКР наименьшую 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 физико-химических свойств и морфологии образцов игольчатых коксов.

В таблице 13 приведено сравнение показателей качества наиболее качественного образца игольчатого кокса, полученного при полимерной модификации в лабораторных исследованиях с требованиями, предъявляемыми ООО «Эл б» к сырью электродов SHP и UHP для ДСП.

Для предварительной оценки качества лабораторных игольчатых коксов в составе графитированных электродов были приготовлены углекоксые электроды Э1-0%, Э3-5%, Э4-10%, Э5-15%, (после «-» указано содержание полистирола в сырье коксования в % масс.). Этапы приготовления электродов включали дозировку шихты, горячее смешение при 135 °С, горячее прессование при 125 °С и дальнейший обжиг при 1100 °С в течение 240 мин. При тех же условиях был приготовлен углекоксый электрод ЭПром-1 из промышленного игольчатого кокса, применяемого для производства графитированных электродов ЭГПК/SHP. После чего, был выполнен сравнительный анализ КТЛР (таблица 14).

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 полимермодифицированного сырья обеспечит электроду свойства необходимые для марки ЭГПК/SHP. Самые низкие значения КТЛР приготовленных обожжённых электродов при максимальном температурном воздействии имеют образцы Э4-10% и ЭПром-1 (Super Premium) и составляют $6,716$ и $6,729 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ соответственно, также при температурах 300 и 400 °С образец Э4-10% проявляет более

низкие значения КТЛР и лучшие прочностные характеристики в сравнении с промышленным образцом ЭПром-1. Дальнейшая технология получения графитированных электродов является стандартной, что подтверждено тестовыми испытаниями.

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, 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 коксо-

вания. 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 парафинов углеводородов 7,57 % масс. и высокая доля ароматики 88,14 % масс.).

8. При выработке прокаленного игольчатого кокса из декантоля 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 НСП и УНР 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 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/SHR. 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/°С соответственно, также при температурах 300 °С и 400 °С образец Э4-10% демонстрирует

более низкие значения КТЛР в сравнении с промышленным образцом, применяемым для ЭГПК/ШНР.

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 УНР и ШНР 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 высокоомощных дуговых сталеплавильных печей.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикация в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Gabdulkhakov, R.R.** Quality Assessment of Needle Coke Used in the Production of Graphite Electrodes for Metallurgical Furnaces / R. Gabdulkhakov, V. Rudko, Ignaty Efimov, A. Spectoruk // *Tsvetnye Metally*, July 2022, p. 46–56, <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.07.05>.

2. **Насифуллина, А.И.** Нефтяная Коксующаяся Добавка — Сырьевой Компонент Для Получения Metallургического Кокса. Часть 1. Формирование Спексающих Свойств Нефтяной Коксующейся Добавки./ А.И. Насифуллина, **Р.Р. Габдулхаков**, В.А. Рудко, И.Н. Пягай // *Черные Металлы*. №9, 2022, с. 13–20,

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. **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*, vol. 310, Feb. 2022, p. 122265, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122265>.

4. **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 // *ACS Omega*, vol. 6, № 30, Aug. 2021, p. 19995–20005, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02985>.

Публикации в прочих изданиях

5. **Габдулхаков, Р.Р.** Влияние Генезиса Сырья На Морфологию Игольчатого Кокса, Оценённую 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*, №3, 2022, с. 28–33.

Заявка на патент:

6. Заявка на патент РФ № 20221269327/04. Способ получения игольчатого кокса; заявл. 10.10.2022 / **Габдулхаков Р.Р.**, Рудко В.А., Поваров В.Г., Пягай И.Н., Старков М.



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема полного цикла получения графитированных электродов

Таблица 4 – Углеводородный состав и физико-химические свойства базового сырья коксования

Показатель	Г1	Г2	СГБ	СБ
Парафинонафтеновые	7,57	14,21	7,86	5,28
Ароматические в т.ч.	88,14	82,38	53,46	56,08
СМОЛЫ	4,29	3,41	24,14	25,33
Асфальтены	-	-	14,54	13,31
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
Зольность, %масс	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Таблица 1 – Параметры нефтяного сырья для получения игольчатого кокса

Параметры	Значение
Нефтяное сырье	
Углеводородный состав:	
Насыщенные, в т.ч.	8,0 – 28,0 % масс.
- 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.
Зольность	13-18 · 10 ⁻⁴ % масс.
Содержание серы	не более 0,7 % масс.
Содержание ванадия	не более 10 ppm

*- процент от общей доли насыщенных углеводородов.

Таблица 3 – Классификация добавок, модифицирующих сырье коксования и повышающих структурированность игольчатого кокса

Прир. добавки	Тип добавки	Примеры	Механизм добавки
Органические	Полимерные	Полистирол (PS) и Полиэтелентерефталат (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	Кат.поликонденсации
Углеводородные фракции	Тяжелая смола пиролиза + каменноугольная смола; осветленное масло + декантойль; нефтяной пек+ ароматическая фракция; Декантойль + экстрактивные фракции	Доноры мезогенных компонентов	
Неорганические	Добавляемые перед коксованием	Оксиды Cr, Cu, Ni, Co	Кат.поликонденсации
		FeCl ₃ и AlCl ₃	Доноры активных Ионов + Катализаторы поликонденсации
	Добавляемые перед прокалкой	TiO ₂ и TiC Силикагель	Терминация развития мезофазы
	Добавляемые перед прокалкой	Соли щелочных металлов Li, K, NaFe ₂ O ₃	Образование межсл. соединений

Таблица 2 – Параметры угольного сырья для получения игольчатого кокса

Параметры	Значение
Угольный мезофазный пек	
F _a -индекс ароматичности	0,95 – 0,98
Нерастворимых в толуоле (TI), % масс.	7,31 – 16,46
Нерастворимые в хинолине (QI), % масс.	0-0,7
Растворимые в толуоле (TS), % масс.	83,54 – 86,89
Зольность, % масс.	0,004 – 0,090
Коксовое число, %	41,96 – 60,20
Температура размягчения, °С	57 – 86

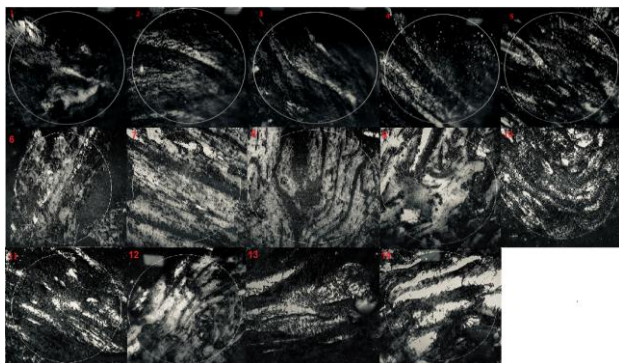


Рисунок 2 – Микроструктура характерная для прокаленных коксов (Опыты №1-№14)

Таблица 6 – Показатели качества синтезированных прокаленных игольчатых коксов

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

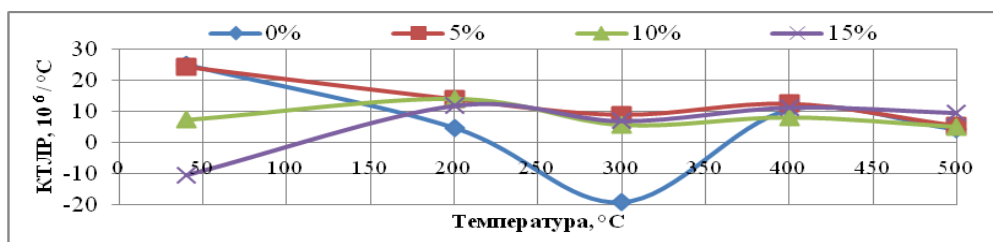


Рисунок 4 – Результаты дилатометрического исследования прокаленных игольчатых коксов (опыты 1 – 0%, 3 – 5 %, 4 – 10 %, 5 – 15%)

Таблица 5 – Материальные балансы коксования базового и полимер-модифицированного сырья

Опыт	Взято			Получено			
	Базовое сырье	Поли-стирол	Итого сырья	Кокс	Дистилляты	Газ и потери	Итого
Г1							
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							
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							
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

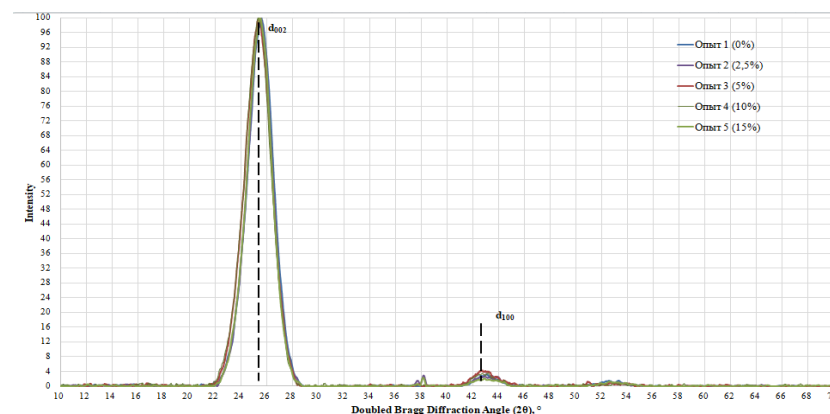


Рисунок 3 – Дифрактограммы лабораторных прокаленных игольчатых коксов (Опыты №1-№5)

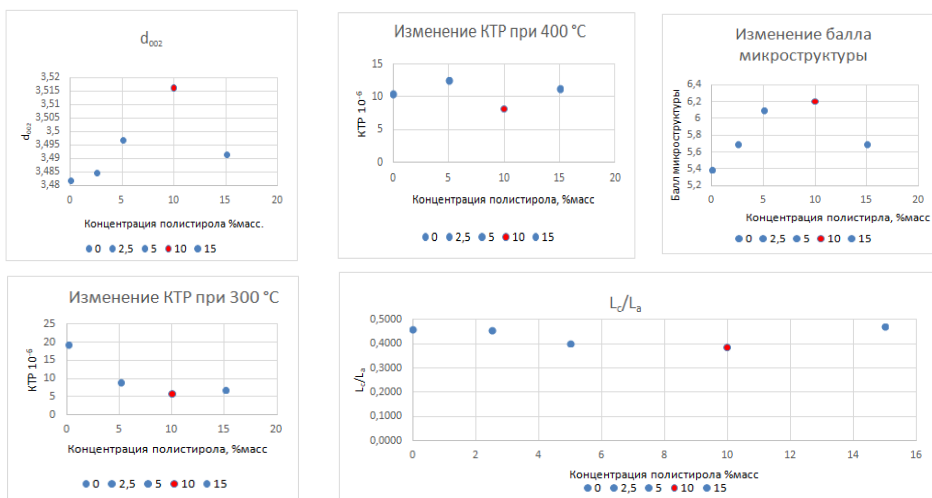


Рисунок 5 – Экстремальный характер влияния добавки полистирола на свойства игольчатого кокса

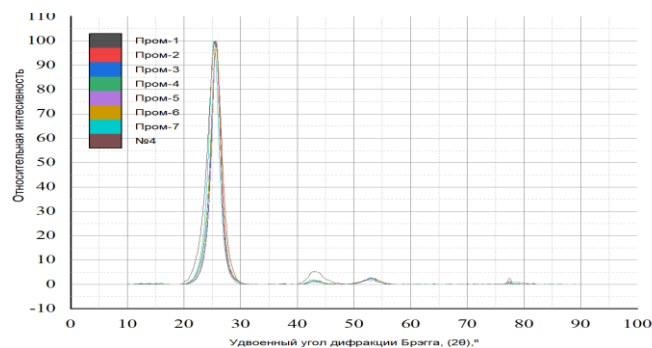


Рисунок 6 – Дифрактограммы прокаленных игольчатых коксов

Таблица 9 – Сравнительная оценка физико-химических свойств образцов прокаленных игольчатых коксов

Параметры	Значения для марки							
	Пром-1	Пром-2	№4	Пром-3	Пром-4	Пром-5	Пром-6	Пром-7
Действ. 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
УЭС, мкОм·м	554	610	485	537	480	506	532	483

Таблица 7 – Сканирующая электронная микроскопия наиболее структурированных прокаленных игольчатых коксов из различных типов полимер-модифицированного сырья

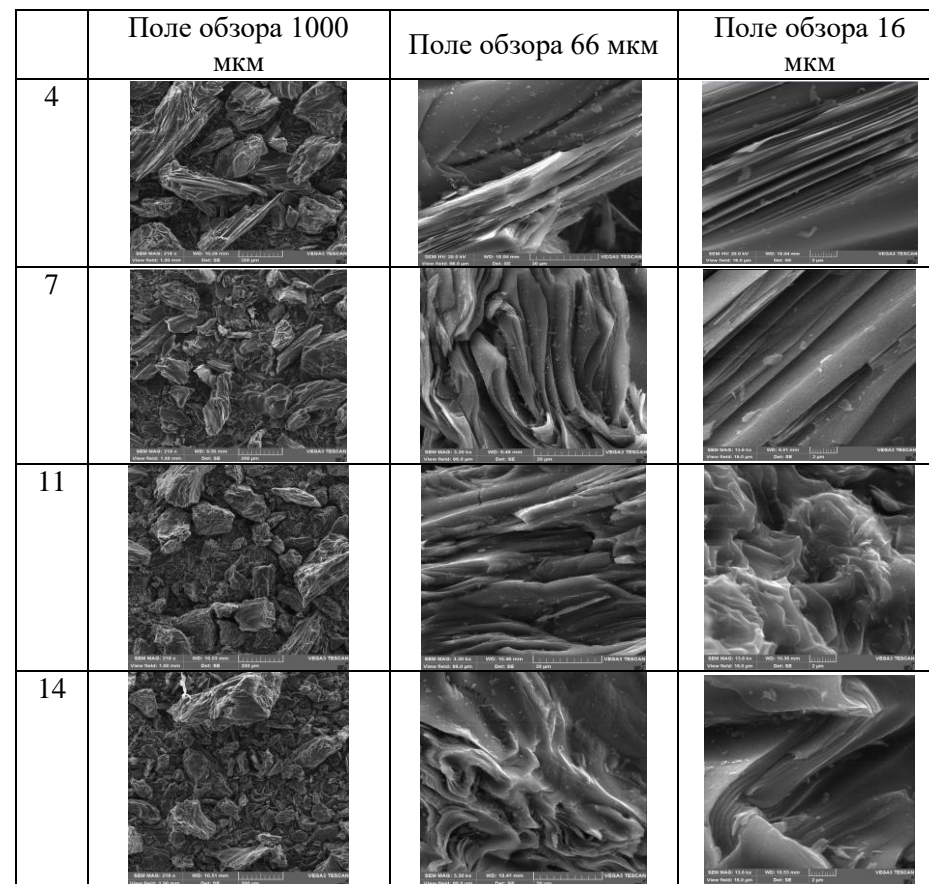


Таблица 8 – Параметры кристаллической решетки опыты 1-5

	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)				L _a /L _c
	2θ, °	β, °	d ₀₀₂ , Å	L _c , Å	2θ, °	β, °	d ₁₀₀ , Å	L _a , Å	
№1	25,56	2,24	3,482	36,03	43,04	2,23	2,099	78,44	0,4593
№2	25,54	2,23	3,484	36,19	42,88	2,21	2,107	77,36	0,4575
№3	25,45	2,42	3,497	33,34	42,69	2,11	2,116	82,83	0,4025
№4	25,31	2,37	3,516	34,03	42,76	1,97	2,113	88,76	0,3834
№5	25,49	2,20	3,492	36,69	42,94	2,24	2,105	78,07	0,4699

Таблица 10 – Сравнительная оценка микроструктуры лабораторного образца №4 с промышленными игольчатыми коксами

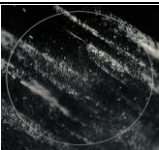


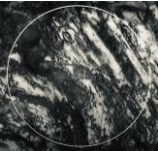


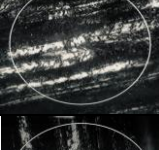
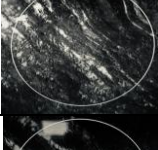


Наименование	Производитель	Балл микроструктуры	Типичная структура характерная для образца	
№4	Россия (Горный ун-т)	6,15		
Пром-1	США	6,08		
Пром-2	США	6,05		
Пром-3	Япония	5,68		
Пром-4	Китай	5,71		

Таблица 12 – Сравнение параметров кристаллической решетки образцов прокаленных игольчатых коксов

Шифр	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	25,70	1,81	3,4636	44,41	42,84	2,46	2,1092	71,04
Пром-2	25,62	1,83	3,4742	43,91	42,52	2,48	2,1244	70,39
№4	25,31	2,37	3,5161	34,03	42,76	1,97	2,1130	88,76
Пром-3	25,70	1,90	3,4636	42,53	42,70	2,48	2,1158	70,43
Пром-4	25,66	2,08	3,4689	38,82	43,06	2,54	2,0990	68,84
Пром-5	25,70	1,81	3,4636	44,41	42,90	2,60	2,1064	67,21
Пром-6	25,68	2,08	3,4662	38,83	42,88	2,58	2,1074	67,73
Пром-7	25,32	2,06	3,5147	39,18	42,46	2,24	2,2400	77,94

Таблица 11 – Сравнительная оценка микроструктуры лабораторного образца №4 с промышленными игольчатыми коксами

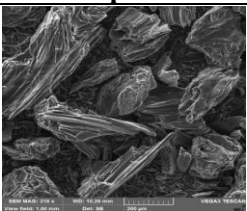
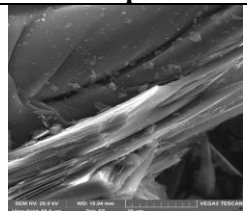
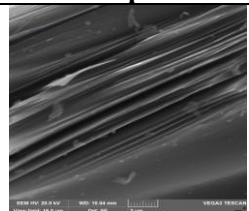
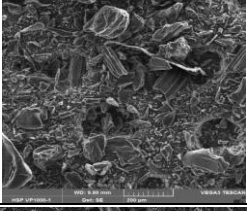
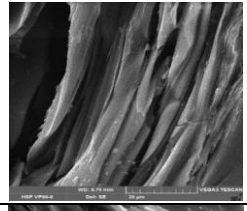
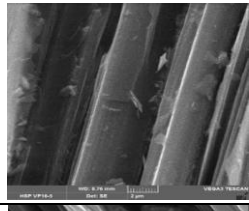
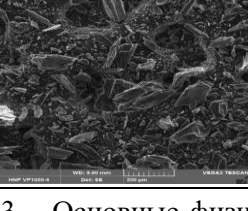
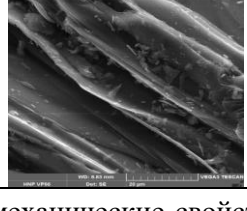
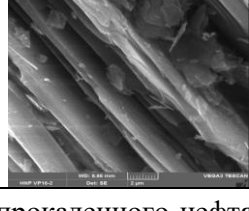
№	Поле обзора 1000 мкм	Поле обзора 66 мкм	Поле обзора 16 мкм
№4			
Пром-1			
Пром-2			

Таблица 13 – Основные физико-механические свойства прокаленного нефтяного кокса для графитированной продукции

Наименование	Ед. изм.	Норма	обр.№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

Таблица 14 – Результаты оценки КТЛР образцов обожженных электродов при температурах оценки по ASTM D 6745 и прочности

Показатель	Э1-0%	Э3-5%	Э4-10%	Э5-15%	ЭПром-1
	КТЛР, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹				
при 200 °C	6,849	5,419	5,483	6,508	4,840
при 300 °C	7,314	6,362	6,455	6,574	6,901
при 400 °C	7,276	6,511	5,510	7,362	5,948
при 500 °C	8,051	7,961	6,716	8,372	6,729
Прочность, кгс/см ²	19	26	34	19	21