

На правах рукописи

Крылов Кирилл Андреевич



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ ДЛЯ
РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ПРИ
ТЕРМОФИЗИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

*Специальность 2.6.2. Metallургия чёрных,
цветных и редких металлов*

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

Санкт-Петербург – 2023

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Эпштейн Светлана Абрамовна

доктор технических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС», научно-учебная испытательная лаборатория «Физико-химия углей», руководитель

Тютрин Андрей Александрович

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра «Металлургии цветных металлов», доцент.

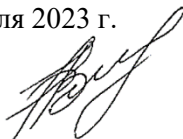
Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Защита диссертации состоится **27 сентября 2023 г. в 15:00** на заседании диссертационного совета ГУ.5 Горного университета по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, дом 2, ауд. **1163**.

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

Автореферат разослан 27 июля 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



НИКОЛАЕВА
Надежда Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Углеродистый электрод руднотермической печи является наиболее важным элементом металлургической системы, его расход на восстановительные реакции и физические свойства (электропроводность, теплопроводность, коррозионная устойчивость) в конечном итоге определяют эффективность производства кремния (выход годной продукции и расход электроэнергии). Полученные электроды подвергают технологическому обжигу, прокалке и графитации с целью достижения требуемых свойств и показателей качества, необходимых для обеспечения высокой электропроводности, химической и механической стойкости при дальнейшей эксплуатации в печах. Потребность в коксовом сырье необходимого качества со стороны отечественных и мировых производителей графитированных электродов очень высока и составляет более 150-160 тыс. т/год. Масштабное производство электродов из структурированного кокса в России на настоящий момент почти полностью зависит от импортных поставок соответствующего сырья от ведущих компаний-производителей из США, Японии и Китая.

Решающую роль выполняют графитированные и слоистые структуры электрода, и в следствии этого, актуальным является изучение изменений структуры и свойств на некоторых важных стадиях производства и подготовки электрода к последующей его эксплуатации в руднотермической печи. Операции прокалки начальной электродной массы во вращающейся печи наряду с дополнительной термофизической обработкой (тепловое структурирование с экструзией) являются определяющими в формировании необходимой структуры свойств самого электрода. Таким образом, для обеспечения технологической независимости отечественного производства электродов актуальным является научное обоснование режимов обработки нефтяных коксов на стадии прокалки во вращающихся печах и последующей экструзии электродной массы для получения необходимой структуры и свойств электродных масс.

Степень проработанности темы исследования.

Существенный вклад в развитие научных основ и технологий в электродной промышленности и вопросах научного обоснования структурирования слоистых углеродных материалов внесли известные российские ученые Раппопорт М.Б., Шулепов С.В., Чалых Е.Ф., Фиалков А.С., Кузеев И.Р., Валявин Г.Г., Бажин В.Ю., Бейлина Н.Ю., Эпштейн С.А., Васильев Ю.С. а также зарубежные специалисты Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А., Фишер В.К., Перручо Р.К.

Известны разработки ученых института ВАМИ (Санкт-Петербург), Уфимского государственного нефтяного технического университета, Омского политехнического университета, специалистов ЕРМ Групп и Омского НПЗ «Газпром нефти» в этой области знаний. Последние несколько лет большой вклад в развитие данного направления в России вносит Санкт-Петербургский горный университет. За рубежом разработка технологии производства углеграфитовых изделий сосредоточена в соответствующих крупных компаниях, в том числе Nippon Oil & Energy (Япония), Conoco Phillips (США и Великобритания), Seadrift Coke (США). Китайские производители Qingdao Tennry Carbon Co. Ltd выпускают игольчатый кокс на основе каменного угля.

Научно-технический интерес представляет исследование возможности дополнительного термофизического воздействия на структуру и свойства углеграфитовых материалов, что является актуальным обоснованием научных основ формирования структуры кокса на стадии обработки «зеленой массы» во вращающихся печах с применением последующей экструзии жидко-твердой массы прокаленного кокса с смеси со связующим и с использованием полученных технологических параметров для такой операции.

Работа выполнена в соответствии со Стратегией развития минерально-сырьевой базы РФ до 2035 года и рамках выполнения НИР по программе «Приоритет-2030».

Цель работы: разработка технологии получения структурированной электродной массы из нефтяных коксов при термофизическом воздействии с использованием специального экструдера, предназначенного для получения углеграфитовых электродов с высокими характеристиками.

Идея работы заключается в модернизации и усовершенствовании технологической схемы производства электродной продукции на основе кинетического исследования процесса прокаливания сырого кокса в трубчатой вращающейся печи и последующей термофизической обработки электродной массы с использованием комбинированного экструдера.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести аналитическое исследование технологий получения электродных коксов, в рамках производства электродов для различных промышленных металлургических печей.

2. Научно обосновать выбор технологических параметров обжига сырого нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах на основе математической модели реакции прокаливания с последующей проверкой адекватности результатов.

3. Обосновать выбор технологических параметров проведения экструзии, определяющих свойства электродной массы, предназначенной для получения электродов промышленных руднотермических печей на основе нефтяного кокса.

4. Экспериментально определить критерии устойчивой работы электродов в процессе руднотермической плавки, которые должны обеспечить стабильную работу металлургических печей.

Объект исследования – процесс обжига сырого нефтяного кокса и его моделирование в трубчатой печи, термофизический процесс формирования структурированной слоистой электродной массы для производства электродов руднотермических печей.

Предмет исследования – углеграфитовый электрод руднотермической печи, как расходный материал и токоподводящий элемент металлургической системы для реализации карботермического процесса получения кремния из кварцевого сырья.

Научная новизна

- изучены процессы разрушения электродов в руднотермической печи, установлены причины, связанные со структурными отклонениями и дефектами масс на основе кокса;

- исследованы кинетические особенности процесса прокали сырого нефтяного кокса, и получены комплекс реакций и модель процесса в трубчатой вращающейся печи;

- разработана математическая модель процесса прокаливания для каждой частицы кокса, учитывающая ее размеры, теплопроводность и тепло- массообменные процессы частиц в трубчатой вращающейся печи;

- обоснован выбор рационального температурного режима вращающейся печи для формирования необходимых свойств и

упорядочивания размеров структурных составляющих электродных масс и формирования начальной слоистой структуры;

- установлено, что при термофизическом воздействии на электродную массу происходит формирование анизотропных слоистых частиц кокса при их среднем сечении 12-20 мкм в виде плотной упаковки слоев.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработка фундаментальных основ механизма формирования анизотропной структуры электродной массы при термофизическом воздействии (патент РФ №2784238). Разработана методология поиска оптимальных условий прокаливания применительно к конкретному сорту кокса и даны рекомендации по дальнейшей переработке прокаленного нефтяного кокса в углеграфитовую массу для производства электродов для руднотермических печей (свидетельство на программу ЭВМ №2021665019). Предложены технические и технологические мероприятия, связанные с производством электродов, и повышения их эксплуатационных характеристик в металлургических печах. Результаты работы предлагаются для использования в рамках производства кремния в руднотермических печах (акт внедрения АО «Русал ВАМИ» от 04.04.2023 г.).

Методология и методы исследований

В работе использовались экспериментальные и теоретические методы исследований, включая физическое моделирование технологических процессов карботермического восстановления металлургического кремния в режиме руднотермической плавки. Для изучения структуры и свойств коксов и составов УГМ применялись современные физико-химические методы: термический анализ, калориметрия, измерение теплопроводности, кинетический анализ, рентгенофазовый анализ и инфракрасная спектроскопия, методы математического и статистического анализа, моделирование процессов во вращающихся печах. Обработка экспериментальных данных выполнялась с использованием различных специализированных программных пакетов. Научно-экспериментальная работа была проведена в Горном университете на базе Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», Учебно-научного центра «Цифровых технологий», Аналитические исследования проводились на базе кафедры металлургии Горного университета.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обжиг нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи при реализации оптимального температурно-временного профиля (максимальное значение температуры – 1200°C) и использовании заданного гранулометрического состава обеспечивают равномерный прогрев частиц и полноту проведения реакции прокаливания, что сопровождается потерей массы 15% и обеспечивает формирование электродного кокса с необходимыми свойствами.

2. При термофизическом воздействии на электродную массу с использованием специального экструдера в интервале температур 150-520°C, и при заданном давлении для движения электродной массы обеспечивается формирование анизотропной слоистой ориентированной в различных направлениях структуры электродной массы со средним сечением 12-20 мкм при минимальном значении пористости.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендации обеспечена необходимым объемом экспериментальных исследований и полученных данных, и подтверждается их соответствием с ранее проведенными разработками и исследованиями, а также доказывается применением высокотехнологичных методов анализа технологических параметров процесса прокаливания и термообработки и обработки теоретических и экспериментальных результатов с применением современных средств вычислительной техники.

Апробация результатов. Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на:

XVI Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» (июнь 2020 года, г. Санкт-Петербург).

Конференция «Sustainable Utilization of Water, Air, Soil, and Farm Resources» (апрель 2021 года, г. Санкт-Петербург).

XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» (май 2022 года, г. Санкт-Петербург).

XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» (май 2023 года, г. Санкт-Петербург).

Личный вклад автора заключается в постановке цели, формулировке задач и разработке методики исследований; в проведении анализа научно-технической литературы и патентного поиска; выполнении лабораторных исследований и разработке технических решений, адаптированных к условиям действующего производства углеграфитовых масс и электродов; научном обобщении результатов, их публикации и апробации в высокорейтинговых изданиях.

Публикации. Результаты диссертационного исследования представлены в 5-ти печатных трудах, 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 систем цитирования Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы из 175 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 144 страницах машинного текста и содержит в себе 53 рисунков и 16 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям д.т.н. Шарикову Юрию Васильевичу, д.т.н. Бажину Владимиру Юрьевичу, а также д.т.н. Шарикову Феликсу Юрьевичу за полученные знания, участие в планировании и проведении экспериментальной работы, и обсуждении результатов, в подготовке публикаций для диссертационной работы.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы приведено обоснование актуальности исследования, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследований и изложены основные защищаемые положения.

В первой главе приведен обзор современного оборудования и технологий производства электродов для руднотермических печей из нефтяных коксов. Рассмотрены основные факторы, влияющие на срок

службы электродов. По результатам проведенного аналитического исследования установлено, что прокаливание сырого кокса в трубчатой вращающейся печи является наиболее эффективным способом его первичной переработки. Определены основные технологические параметры процесса обжига, определяющие формирование электродного материала с необходимыми свойствами.

Во второй главе рассмотрены материалы и оборудование, используемые в рамках предложенной технологии производства электродов. Рассмотрена методика математического моделирования процесса прокаливания нефтяного кокса в трубчатой печи, а также методы оценки качества процедуры обжига. Рассмотрены причины и механизмы, вызывающие разрушение электрода. Рассмотрены способы увеличения срока службы и производительности электрода в процессе эксплуатации.

В третьей главе приведены результаты термического анализа образцов нефтяного кокса и моделирование реакции прокаливания. Рассмотрена кинетическая модель прокаливания нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи. Определены оптимальные условия прокаливания и найден критический размер частицы прокаливаемого кокса с использованием результатов измерения теплопроводности. Проведен сравнительный анализ свойств исходного сырого кокса и прокаленной массы. Приведены результаты математического моделирования процесса прокаливания кокса в трубчатой вращающейся печи и получен оптимальный температурный профиль.

В четвертой главе представлены результаты качественного исследования характеристик электродных масс и электродов. Доказано, что при термофизическом воздействии на прокаленный кокс с использованием предложенного экструдера происходит контролируемое формирование анизотропной слоистой структуры электродного кокса. На основе проведенных испытаний образцов предложен новый способ повышения качества и эксплуатационных характеристик углеграфитовых электродов и представлено технико-экономическое обоснование эффективности внедрения инновационных решений, полученных при выполнении диссертационной работы.

Заключение содержит основные выводы по работе.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Обжиг нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи при реализации оптимального температурно-временного профиля (максимальное значение температуры – 1200°C) и использовании заданного гранулометрического состава обеспечивают равномерный прогрев частиц и полноту проведения реакции прокаливания, что сопровождается потерей массы 15% и обеспечивает формирование электродного кокса с необходимыми свойствами.

Прокаливание нефтяного кокса проводят для конечного формирования необходимых свойств и структуры материала с целью подготовки его к дальнейшему использованию для получения углеродных материалов или углеграфитовых электродов с заданными характеристиками. Свойства и первоначальная структура исходного сырья (сырого кокса) являются ключевыми параметрами для выбора оптимальных условий прокаливания в трубчатой вращающейся печи. При высокотемпературном прокаливании нефтяной кокс очищается от летучих веществ и некоторых вредных примесей, например, от серы и пековых составляющих (канцерогенов). В результате получается пористый материал с более высоким содержанием углерода (>99 % масс.), значительно лучшими электрофизическими характеристиками, высокой тепло- и электропроводностью, устойчивостью к окислительным реакциям.

Для получения начальных параметров исходного нефтяного кокса было проведено термоаналитическое исследование реакции прокаливания с применением методики TG/DTG/DSC. Определена потеря массы (TG) в зависимости от температуры при прокаливании в атмосфере азота со скоростью нагрева 10 град/мин (рисунок 1). Установлено, что при нагревании образца сырого товарного нефтяного кокса до 1200°C общая потеря веса составляет около 15%.

Исследование окислительной стабильности прокаленных коксов проводили в статической воздушной атмосфере. В ходе процесса измерены потеря веса (TG) и скорость потери веса (DTG) в зависимости от температуры (рисунок 2). Найдены температурные интервалы окисления и проведена оценка количества золы.

Установлено, что при прокаливании сырого кокса выделяются летучие вещества и водородсодержащий газ, в результате формируется электродный материал с зародышами слоистой структуры. По экспериментальным массивам TG/DTG при использовании ПО ReactOp была решена обратная кинетическая задача для реакции прокалки. Для

моделирования процесса применяли кинетическую модель, включающую 3 реакции N-го порядка (формулы 1-3).



где C_{raw} - сырой кокс, подлежащий прокаливанию; Gas_1 - газ коксования (1), в основном содержащий водород (H_2); Gas_2 - газ коксования (2), содержащий метан и непредельные летучие углеводороды (CH_4 , C_nH_{2n} $n=2...5$); $COKE$ - прокаленный кокс.

Скорости протекания химических реакций по стадиям (формулы 4-6) и скорости реакций по компонентам - участникам процесса прокаливания (формулы 7-10) - описываются следующими уравнениями:

$$r_1 = k_1 \cdot c_1^{n_1} \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_1^{n_2} \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_1^{n_3} \quad (6)$$

$$R_{(1)} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (7)$$

$$R_{(2)} = +r_1 \quad (8)$$

$$R_{(3)} = +r_2 \quad (9)$$

$$R_{(4)} = +r_3 \quad (10)$$

где r_{1-3} - скорость реакций по стадиям; k_{1-3} - константы скорости; C_1 - текущая концентрация сырого кокса, равная $1-\alpha$ (при $\alpha=0...1$); $R_{(1-4)}$ - скорость реакции по компоненту-участнику процесса.

Математическая модель реакции прокаливания позволяет определить оптимальный температурный профиль путем решения соответствующей приведенной задачи. В качестве критерия оптимизации процесса прокаливания была выбрана потеря массы исходного сырого нефтяного кокса на выходе из трубчатой вращающейся печи.

Температурный профиль твердой фазы - это управляющая переменная, которую необходимо было определить путем решения оптимизационной задачи. Требуемые значения температур в различных зонах печи были найдены исходя из длины печи и необходимого времени пребывания, задаваемого скоростью движения материала в печи, обеспечивающего достижение нужной конверсии для получения первых слоев. Для решения задачи поиска экстремума с ограничениями, сформулированными в виде неравенств, были применены численные методы. Для каждого шага допустимого ограничения температурного профиля были установлены отдельно. Последовательно применяли две модели для

описания процесса прокаливания трубчатых вращающихся печей: модель реактора идеального вытеснения и ее модифицированный вариант с учетом теплообмена с окружающей средой.

На первом этапе, была решена задача моделирования процесса прокаливания в 20-метровой трубчатой вращающейся печи с использованием линейного температурного профиля (температура от точки ввода до точки выходы равномерно возрастает в диапазоне 1100–1250°C). Общее время пребывания шихты в печи составляет 2 часа, конечная потеря массы сырого кокса составляет ~15% от исходного значения (рисунок 3).

Чтобы обосновать условие необходимой и достаточной потери массы исходного зеленого кокса в процессе обжига на уровне 15% - в работе был проведен ряд измерений свойств материала до и после проведения соответствующей термической обработки. По результатам измерения теплопроводности образцов было определено, что средние показатели теплопроводности обожженного кокса возрастают более чем в два раза: от 0.112 Вт/(м·К) у сырого до 0.231 Вт/(м·К) у прокаленного при 1200°C.

Для оценки влияния процедуры прокаливания сырого кокса на изменение его состава был использован метод ИК-спектроскопии (FTIR spectroscopy). При анализе ИК-спектров образцов «зеленого» кокса можно сделать вывод, что в нем присутствуют фенольные группы, различные связи С-С и С-Н в составе алкильных алифатических групп C_nH_m разной длины, ароматические кольца, группы CH_2 и CH_3 , связанные с ароматическими кольцами. Отсутствие острых пиков поглощения в ИК-спектрах образцов прокаленного кокса говорит о том, что в ходе прокаливания с конечной потерей массы исходного сырого кокса 15% удаляются практически все потенциально летучие компоненты (рисунок 4).

С использованием метода рентгеновской дифракции была проведена оценка параметров кристаллической решетки для трех образцов нефтяного кокса с различной предисторией.

Таблица 1 - Структурные характеристики для образцов нефтяного кокса с различной температурной предисторией

	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)				L_a/L_c
	θ , рад.	β , рад.	d_{002} , Å	L_c , Å	θ , рад.	β , рад.	d_{100} , Å	L_a , Å	
Сырой	0,2232	0,0433	3,4662	9,7538	-	-	-	-	-
1000°C	0,2245	0,0674	3,4609	20,8760	0,3768	0,0506	2,0934	49,9268	2,3916
1200°C	0,2241	0,0457	3,4796	30,7477	0,3779	0,0611	2,0879	60,2315	1,9589

По полученным значениям линейных размеров зерен и межплоскостным расстояниям можно сделать определенные выводы по

структуре исследуемых образцов кокса. У образца сырого кокса по данным рентгенофазового анализа пик d_{002} имеет несимметричную форму с вогнутыми краями, пик d_{100} отсутствует, что свидетельствует о существенном разупорядочении кристаллической решетки углерода.

Таким образом, механизм формирования слоистой структуры кокса и ее зародышей можно представить следующим образом. При увеличении температуры прокаливания образца кокса до 1000°C пик d_{002} становится симметричным, начинают активно формироваться анизотропные слои кристаллитов кокса. При температуре 1200°C высота пика d_{002} резко возрастает, его симметричный характер сохраняется, что может свидетельствовать о формировании упорядоченной кристаллической решетки по всему объему образца (рисунок 5) с направленными и ориентированными участками.

Исходя из соотношения среднего диаметра La и средней высоты Lc кристаллитов можно утверждать, что при 1000°C в материале началась формироваться кристаллическая структура с анизотропной формой частиц, а при температуре 1200°C этот процесс заканчивается и появляется тенденция к уменьшению анизотропии частиц с ориентированной направленностью.

При этом, обязательным условием проведения процесса прокаливания в оптимальном режиме является реализация условия его равномерного протекания как по всему объему петкокса, так и в объеме каждой отдельно взятой гранулы. Применение математической модели процесса прокаливания в отдельной грануле кокса заданного размера с учетом теплового потока из окружающей среды внутрь частицы кокса, а также с учетом кинетики химической реакции, теплового эффекта реакции и теплопроводности кокса - позволило обеспечить выполнение этого условия.

Математическая модель такого процесса в обобщенном виде может быть описана системой дифференциальных уравнений с учетом теплового потока и лучистого теплообмена, либо в частных производных с граничными условиями 1, 2 или 3-го рода. Также должны учитываться условия тепломассообмена между частицами кокса и окружающей средой. Для решения поставленной задачи был использован программный пакет ThermEx, который позволяет моделировать форму реакционной зоны, граничные и начальные условия тепломассообмена в реакторе, и сами физико-химические свойства реакционной системы, кинетику и тепловой эффект химической реакции.

Для гранул кокса были проведены расчеты температурного профиля при последовательном уменьшении диаметра частиц в диапазоне: 0.1, 0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01 м. Задача состояла в том, чтобы оценить, как размер отдельной гранулы влияет на скорость ее прогрева как на поверхности, так и в ее объеме, а также рассчитать распределение температур внутри гранулы каждого размера. Анализ результатов вычислений показал, что размер гранулы до достижения ею критического размера несущественно влияет на скорость ее нагрева. Характер нагрева и средняя температура поверхности образцов для частиц меньшего диаметра (0.03, 0.02, 0.01 м) соответствуют тому, что для них величина теплопроводности не является лимитирующим фактором.

По результатам численного эксперимента было установлено, что с повышением температуры прокаливанию градиент температур снаружи и в объеме гранулы начинает уменьшаться. Для частиц меньшего диаметра (0.01–0.03 м) при приближении температуры их нагрева до значений 1100°C и более градиент температур начинает стремиться к нулю, что в данных условиях можно интерпретировать как реализацию необходимого условия равномерного прогрева (рисунок 6). При диаметре частиц кокса до 0.03 м не наблюдается неравномерность конверсии по химической реакции внутри частицы, что подтверждает возможность применения кинетической модели реакции к прокаливанию частиц такого размера (рисунок 7).

При дальнейшем развитии кинетического моделирования процесса была предложена шестистадийная математическая модель реакции прокалки нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи Волгоградского НПЗ, в которой учитываются реакция горения метана и реакции дожигания газов коксования (рисунок 8). В качестве конечного результата в работе был получен оптимальный температурный профиль печи, позволяющий обеспечить получение продукта заданного качества при минимально необходимой потере массы по сырью с заданной ориентированной структурой.

2. При термофизическом воздействии на электродную массу с использованием специального экструдера в интервале температур 150-520°C, и при заданном давлении для движения электродной массы обеспечивается формирование анизотропной слоистой ориентированной в различных направлениях структуры электродной массы со средним сечением 12-20 мкм при минимальном значении пористости.

Электроды, получаемые из прокаленного нефтяного кокса, подвергают технологическому обжигу и графитации с целью достижения свойств и качеств, необходимых для высокой электропроводимости, химической и механической стойкости при их дальнейшей эксплуатации в печах. Именно структура и состав электродов в конечном итоге обеспечивают устойчивую работу руднотермических печей, повышение производительности и снижение энергопотребления. При нагреве шихтовых материалов и их плавлении происходит постепенное разрушение электродов, которое проявляется в виде образования микротрещин, выгораний и осыпания боковой поверхности в результате химической эрозии, а также механического износа торцевых частей на протяжении всего периода эксплуатации печи.

Для оценки структуры и свойств образцов электродов с различным составом и типами электродной массы была использована специальная методика испытаний, близким к промышленным условиям. По результатам испытаний образцов электродов из стандартной УГМ наблюдались характерные разрушения, которые выражались в утонении электрода, вызванным выгоранием его стенок, небольшими трещинами и сколами, а также окислением электрода и сублимацией в нижней его части.

Термообработка «зеленой» электродной массы - безусловно необходимый этап для формирования первичной структуры анизотропного электродного кокса, но этого недостаточно для обеспечения всех необходимых параметров и свойств углеграфитового электрода. В результате проделанной работы было показано, что при температурной обработке «зеленого» нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах действительно начинается формирование анизотропной слоистой структуры прокаленного кокса, предназначенного для последующей переработки в электродную массу, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Можно предположить, что при дальнейшей термообработке, совмещенной с экструзией, анизотропная структура кокса будет постепенно эволюционировать в ориентированную слоистую структуру.

Для проверки и реализации этой идеи была спроектирована и изготовлена лабораторная установка, имитирующая работу шнекового экструдера (рисунок 9). В загрузочную камеру помещали предварительно спрессованную при 280°C смесь нефтяного кокса из трубчатой вращающейся печи и пека, выполняющего роль пластификатора (в соотношении 75/25). Камеру со смесью разогревали

до температуры 630°C в тигельной мини-плавильной печи ПП-1. После извлечения из печи в камеру с разогретым коксом устанавливали шток, и конструкция помещалась в гидравлический пресс, где к штоку прилагали давление около 1,9 т/см² в течение 3-х минут.

Таким образом, в ходе работы был реализован имитационный эксперимент с направленным термофизическим воздействием на коксовый порошок. Предварительные результаты показали возможность и перспективность применения экструдера для прессования шихты электродной массы для получения направленной и равномерной структуры слоев.

По результатам лабораторных экспериментов по формированию упорядоченной структуры электродной массы был предложен способ производства кокса с упорядоченной анизотропной слоистой структурой, а также разработана и запатентована опытно-промышленная установка по его производству (рисунок 10). Принцип работы такой установки позволяет проводить одновременно и термическую, и физическую (экструзия под давлением) обработку обожженной электродной массы для ее последующего структурирования и придания необходимых свойств и ориентации.

Исследования образцов электродной массы после экструдера на различных стадиях обработки проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM-анализ), которые были выполнены на микроскопе Tescan Vega 3 (детекторы SE и BSE). Была изучена морфология поверхности сырого кокса (рисунок 11) и углеграфитовой массы (УГМ) (рисунок 12). SEM-изображения были получены при значении ускоряющего напряжения 10 кВ и токе 20 мА с использованием детектора вторичных электронов (UDV) и детектора обратно рассеянных электронов (BSE).

Разработанный способ термофизической обработки электродной массы с использованием предложенного экструдера позволил получить образцы с заданными структурными свойствами.

Микроскопический SEM-анализ образцов обработанной массы показал наилучшие результаты и структуру матрицы, полученной в интервале температур 150-520°C и заданном для движения электродной массы давлении. Заданные условия обеспечивают получение равномерно направленной анизотропной слоистой структуры кокса со средним сечением частиц 12-20 мкм и при минимальном значении пористости. Типичная ориентированная структура для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера представлена на рисунке 13. Таким образом, при помощи

дополнительного термофизического воздействия удалось существенно улучшить и упорядочить структуру массы с ориентированными слоями с заданной размерностью.

Из экспериментальных образцов полученной нами массы после экструзии и стандартной УГМ были изготовлены электроды, которые после формовки и обжига выдерживали в условиях имитационной руднотермической плавки в температурном интервале 700-1650°C, в соответствии с разработанной методикой тестирования. Их отправляли на исследование структуры и свойств и сравнивали по этим показателям со стандартными электродами (ГК Элб).

Отмечается, что по сравнению со стандартными образцами, электроды из структурированной массы имеют меньше разрушений, меньшую площадь окисления поверхности и сохраняют заданную первоначально форму (рисунок 14), что также подтверждается результатами математического моделирования в программном модуле ANSYS 2021 R1 (рисунок 15).

Для изучения свойств электродных масс и электродов был проведен ряд стандартных тестов. Результаты испытаний образцов электродов представлены в таблице 2, где образцы: 1 – прокаленный кокс 1; 2 – прокаленный кокс 2 (Элб); 3 – кокс после термофизической обработки.

Образцы №3 имеют более высокую прочность, чем образцы электродов, изготовленные из электродной массы непосредственно после трубчатой печи. Также образцы №3 являются одним из наиболее термостойких материалов ввиду сравнительно большой прочности при высоких температурах. В материалах с массой после экструдера зольность не превышает 1-2%. При 600°C стойкость образцов электродов №3 к окислению в 4-5 раз выше стойкости электродов из рядового графита.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов электродов

Показатель	Результаты испытания электродов		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Истинная плотность, г/см ³	1,85-1,93	2,00-2,16	1,90-1,92
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,53-1,60	1,60-1,64	1,57-1,68
Общая пористость, %	15-19	12-14	14-16
Открытая пористость, %	15-16	12-16	10-14
Прочность на сжатие, МПа	18-32	19-34	29-37
Прочность на изгиб, МПа	6-10	8-10	6-12
УЭС, мкОм·м	29-44	15-24	10-15
КТЛР, 10 ⁻⁶ /К	2,2-2,6	1,9-2,6	1,8-3,6
Теплопроводность, Вт/(К·м)	6-12	18-25	45-50
Содержание золы, %	0,3-0,6	0,1-0,4	0,2-0,5

Образцы №3 имеют более высокую прочность, чем образцы электродов, изготовленные из электродной массы непосредственно после трубчатой печи. Также образцы №3 являются одним из наиболее термостойких материалов ввиду сравнительно большой прочности при высоких температурах. В материалах с массой после экструдера зольность не превышает 1-2%. При 600°C стойкость образцов электродов №3 к окислению в 4-5 раз выше стойкости электродов из рядового графита.

В результате проделанной работы научно обоснован ввод дополнительной операции термофизического воздействия на электродную массу. С учетом количественных показателей были выполнены экономические расчеты. Новые свойства электрода дают возможность снизить удельный расход электродной электроэнергии на 8-15%, уменьшить расход электродов на 10-12%, и повысить срок службы электрода на 50-70 суток. В пересчете на 1 тонну металлургического кремния, полученного в рудотермических печах, экономический эффект составляет 8-10 млн. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации рассмотрен принципиально новый комплекс мер по подготовке углеродистой массы из сырого нефтяного кокса для производства электродов при термофизическом воздействии. Предложенные этапы обработки электродных масс могут быть использованы для решения актуальной научной задачи – повышения качества углеродистых электродов для рудотермических печей для увеличения срока службы электродов и повышения энергоэффективности процесса плавки.

На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Исследована кинетика прокаливания нефтяного кокса для моделирования процесса в трубчатой вращающейся печи применительно к конкретному углеродному материалу и определен оптимальный температурный профиль в печи применительно к данному процессу прокаливания.

2. Экспериментально подтверждено, что при прокаливании образцов кокса в температурном диапазоне 1100–1200°C происходит активный выход остаточных летучих веществ и наблюдается рост зерен кокса с формированием первоначальной слоистой структуры.

3. Определен критический размер гранул нефтяного кокса (диаметр ~3,0 см), при котором в трубчатой печи будет обеспечиваться

равномерный прогрев коксового сырья, как в объеме материала, так и внутри отдельно взятой гранулы для конкретного сорта кокса.

4. Показано, что выбор оптимального температурного профиля в трубчатой вращающейся печи при заданной продолжительности проведения процесса прокаливания нефтяного кокса оказывают определяющее влияние на формирование необходимых свойств получаемой продукции, что подтверждается исследованием показателей теплопроводности и структуры образцов в зависимости от их термической обработки.

5. Предложена методика расчета теоретической производительности трубчатой вращающейся печи с использованием результатов кинетического исследования реакции прокаливания (Свидетельство о гос. регистрации для ЭВМ №2021665019).

6. Разработано техническое решение по способу производства структурированного кокса в экструдере, которое может обеспечить повышение стойкости и прочности электрода, снижения рабочего напряжения и расхода электроэнергии за счет формирования направленно ориентированных слоев углеграфитового полупродукта путем его термофизической обработки (Патент РФ на изобретение № 2784238).

7. Проведенное исследование электродной массы, полученной с применением предложенного экструдера, показало, что при оптимально выбранных параметрах процесса (температура коксования – 150-520°C, заданном давлении для движения электродной массы, скорость вращения шнека - 15-20 об/мин) - получается равномерно структурированная по объему масса электрода.

8. Установлено влияние термофизических процессов, реализуемых при экструзии, на структуру и свойства электродных масс при заданных параметрах температуры нагрева, давления и скорости движения массы в экструдере.

9. Определены критерии устойчивой работы электродов в период плавки, обеспечивающие стабильную работу металлургических печей на основе испытания образцов в условиях приближенных к промышленным.

Работа по теме диссертационного исследования может быть продолжена в рамках НИР, направленных на снижение себестоимости производства высококачественной углеродной массы, улучшение качественных и эксплуатационных характеристик углеграфитовых электродов, и повышение энергоэффективности электродуговых печей, что в конечном итоге обеспечит значимый экономический эффект и укрепит технологический суверенитет России.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Шариков, Ю.В. Роль и значение управляемых параметров в процессе обжига нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах / Ю.В. Шариков, Ф.Ю. Шариков, **К.А. Крылов** // Международный научно-исследовательский журнал. - 2020. – Т. 111, №11. – С. 34-42.

2. Бажин, В.Ю. Обоснование термофизического воздействия на электродную массу для получения равномерной структуры электродов из игольчатого кокса для руднотермических печей / Бажин В.Ю., **Крылов К.А.**, Шариков Ф.Ю. // iPolytech Journal. 2023. - Т. 27, № 1. - С. 161–173.

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

3. Sharikov, F.Y. Selection of Key Parameters for Green Coke Calcination in a Tubular Rotary Kiln / F.Y. Sharikov, Y.V. Sharikov, **K.A. Krylov** // ARPN J. Eng. Appl. Sci. – 2020. - Vol.15. N. 23. - P. 2904–2912.

4. Sharikov, Y.V. Mathematical Model of Optimum Control for Petroleum Coke Production in a Rotary Tube Kiln. / Sharikov Y.V., Sharikov F.Y., **Krylov K.A.** // Theor. Found. Chem. Eng. - 2021. - V. 55, N. 4. - P. 711-719.

5. Beloglazov, I.I. An Interval-Simplex Approach to Determine Technological Parameters from Experimental Data / I.I. Beloglazov, **K.A. Krylov** // Mathematics. - 2022. - V.10, N. 16. - P. 1-12.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665019 Российская Федерация, Программа для расчетов энергоэффективности трубчатой вращающейся печи для прокалики нефтяного кокса : № 2021663873 : заявл. 08.09.2021 : опубл. 16.09.2021 / **Крылов К.А.**, Белоглазов И.И., Николаев М.Ю. – 1 с.

7. Патент № 2784238 Российская Федерация, МПК С10В 55/00. Установка для получения игольчатого кокса : № 2022108541 : заявл. 31.03.2022 : опубл. 23.11.2022 / Бажин В.Ю., Белоглазов И.И., Ильин Е.С., Кусков В.Б., **Крылов К.А.** – 10 с.

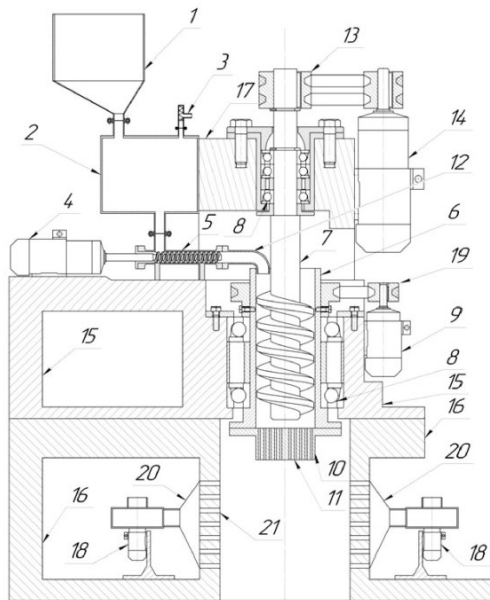


Рисунок 10 - Схема установки для производства игольчатого кокса

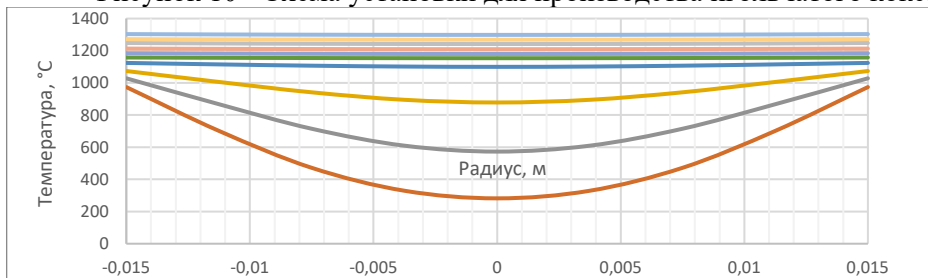


Рисунок 6 - Радиальные профили изменения температур и в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц различной гранулометрии. Снизу вверх $t_i < t_{i+1}$ в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

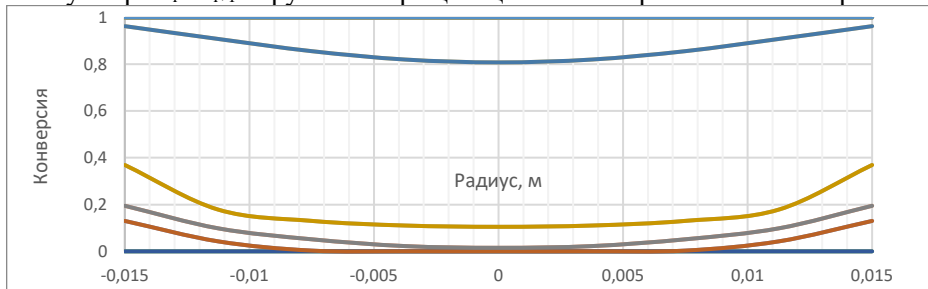


Рисунок 7 - Радиальные профили изменения конверсий и в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц различной гранулометрии. Снизу вверх $t_i < t_{i+1}$ в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

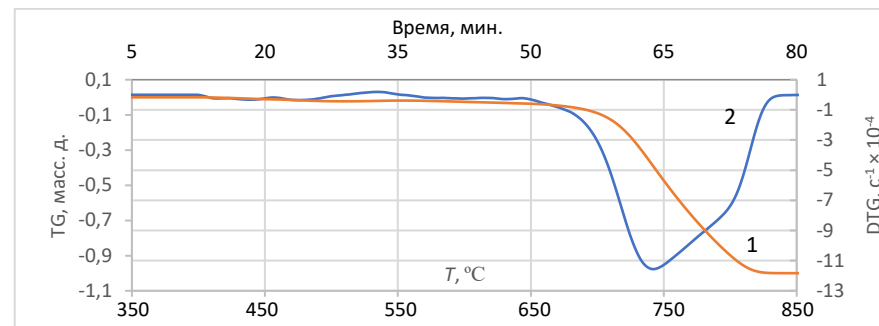


Рисунок 2 - Окисление на воздухе. Изменение массы (1) и скорости потери массы (2)

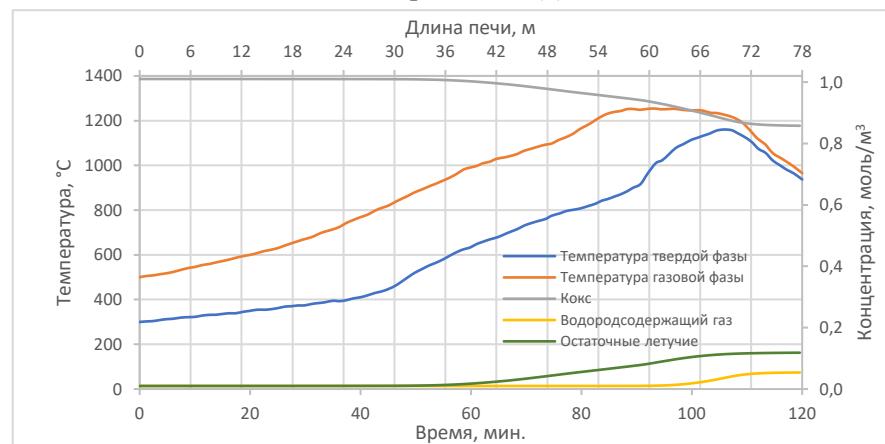


Рисунок 8 - Температурный профиль для трубчатой вращающейся печи Волгоградского НПЗ, предложенный в работе

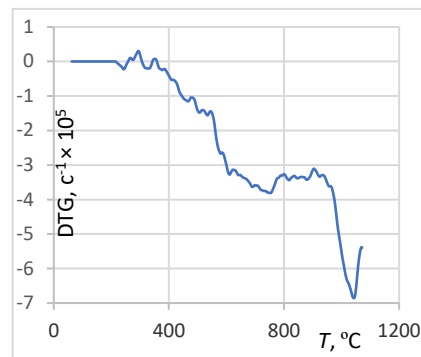


Рисунок 1 - Прокалка в инертной атмосфере

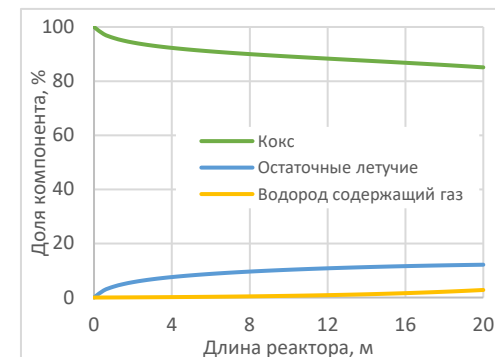


Рисунок 3 - Конверсионные профили компонентов вдоль печи на интервале температур 1100–1250°C

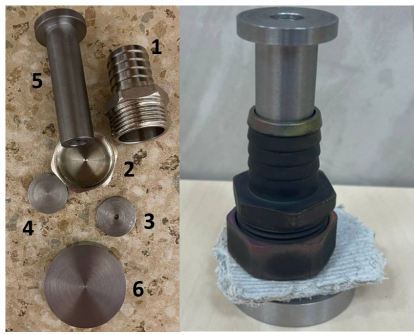


Рисунок 9 – Прототип лабораторного экструдера: 1 – загрузочная камера; 2 – неподвижное дно; 3 – подвижное дно (экструзионная матрица); 4 – сменное подвижное дно (пресс); 5 – полый шток (исполнительное устройство); 6 – опорная площадка

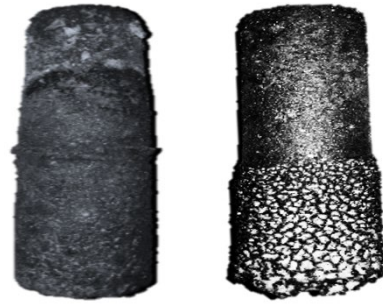


Рисунок 14 - Внешний вид образцов сформованных из структурированной электродной массы (а), и из стандартного УГМ (б) после выдержки в расплаве

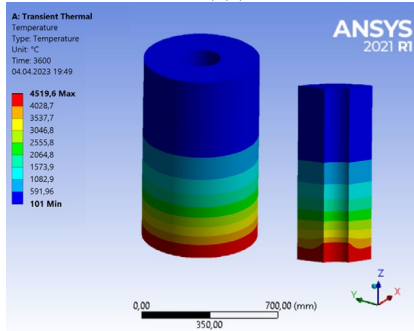


Рисунок 15 - 3D-модель в программном модуле ANSYS 2021 R1

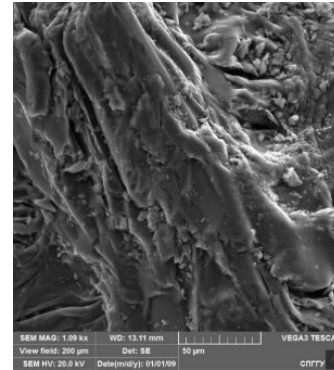


Рисунок 11 - Исходная структура зеленого кокса

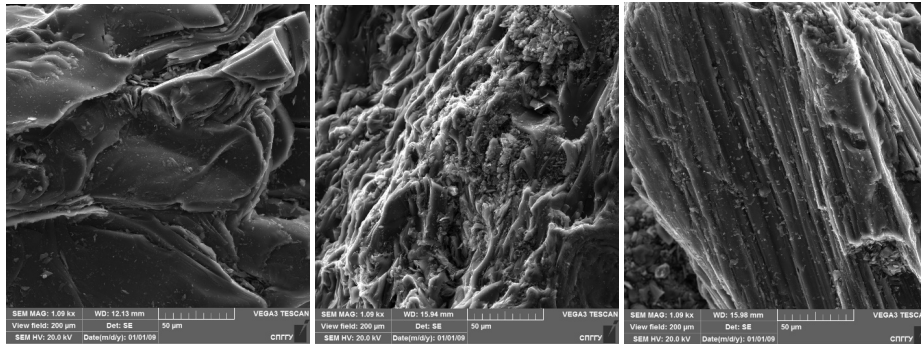


Рисунок 12 - Структура электродной массы из прокаленного кокса: а – обработки в экструдере; б – после обработки в экструдере при температуре ниже 450-520°C; в – после обработки в экструдере при включенном шнеке температурном интервале при температуре 450-520°C

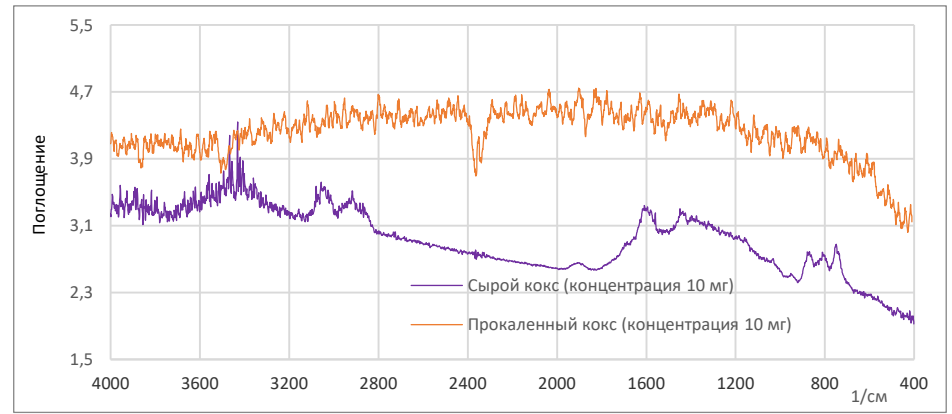


Рисунок 4 – Отфильтрованные ИК-спектры образцов сырого кокса и прокаленного кокса в таблетках

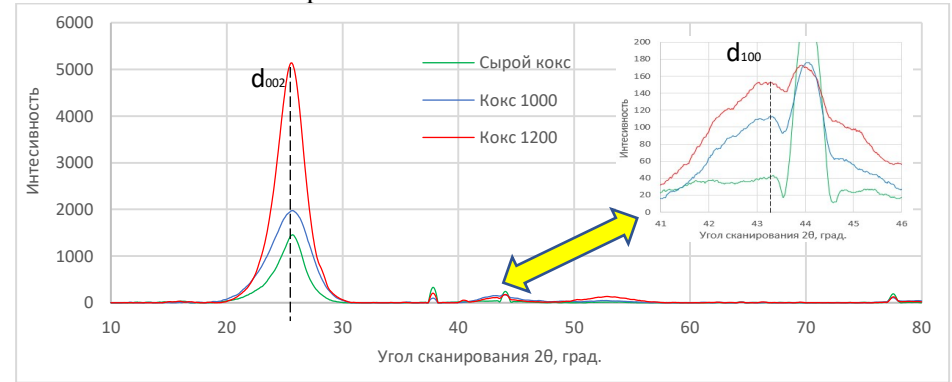


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов кокса с различной температурной предысторией

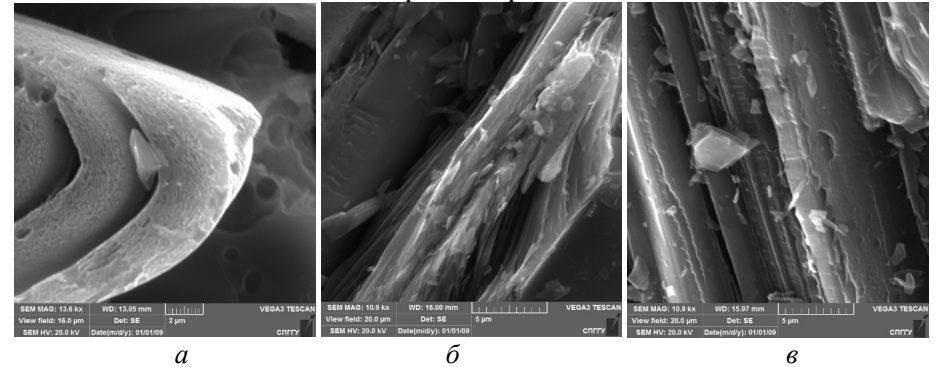


Рисунок 13 - Типичные структуры для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера; а – исходное состояние после обжига во вращающейся печи; б – после нагрева в экструдере при выключенном шнеке; в – структура электродной массы после полной обработки в экструдере