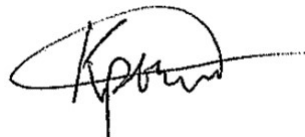


На правах рукописи

Крылов Кирилл Андреевич



**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ЭЛЕКТРОДОВ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ПРИ
ПРОКАЛКЕ И 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 **26 декабря 2023 г. в 15:30** на заседании диссертационного совета ГУ.5 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2, **аудитория № 1163.**

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

Автореферат разослан 26 октября 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



НИКОЛАЕВА
Надежда Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Руднотермические печи (РТП) являются основными агрегатами для получения технического кремния. Углеродистый электрод РТП - важнейший элемент металлургической системы, и его расход связан с окислительно-восстановительными процессами во время плавки и разрушениями при эксплуатации в условиях высоких температур. Качество электродов и их надежная работа в экстремальных условиях зависит от структуры и свойств (электропроводность, теплопроводность, коррозионная стойкость), что в конечном итоге определяет эффективность производства кремния. Необходимость использования коксового сырья для производства электродов высокого качества со стороны отечественных и мировых производителей графитированных электродов составляет более 150-160 тыс. т/год. Производство электродов для металлургических печей различного типа из структурированного кокса в России почти полностью зависит от импортных поставок соответствующего сырья от ведущих компаний-производителей из США, Японии и Китая.

Определяющую роль для обеспечения устойчивой работы электрода выполняют его графитированные и слоистые структуры. Актуальным является изучение изменений структуры и свойств кокса на важных стадиях производства и подготовки электрода к его эксплуатации в РТП. Прокаливание сырого нефтяного кокса во вращающейся печи наряду с дополнительной термофизической обработкой (нагрев и структурирование с экструзией) являются определяющими в формировании необходимой структуры самого электрода. Таким образом, для обеспечения технологической независимости отечественного производства электродов актуально научное обоснование режимов обработки нефтяных коксов на стадии прокалики во вращающихся печах и последующей экструзии электродной массы для формирования необходимой структуры и свойств готовых электродов.

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 Рапопорт 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 в этой области знаний ученых Уфимского государственного нефтяного технического университета, Томского политехнического университета, специалистов ОК «РУСАЛ», ГК «Элб» и Омского НПЗ «Газпром нефти». В последнее время существенный вклад в развитие данного направления в России вносит Санкт-Петербургский горный университет. За рубежом разработка технологии производства углеродистых изделий сосредоточена в соответствующих крупных компаниях, в том числе Nippon Oil & Energy (Япония), Conoco Phillips (США и Великобритания), Seadrift Coke (США). Китайские производители Qingdao Tenngy Carbon Co. Ltd выпускают игольчатый и слоистый кокс для электродов на основе каменного угля.

Научно-технический интерес представляет исследование возможности дополнительного термофизического воздействия на структуру и свойства углеродистых материалов, что является необходимым условием для обоснования формирования структуры кокса на стадии обработки во вращающихся печах с применением экструзии жидко-твердой массы прокаленного кокса в смеси со связующим.

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

Цель работы: Повышение эффективности и стойкости электродов руднотермических печей при формировании структуры и свойств при прокатке электродных масс из нефтяных коксов в условиях термофизического воздействия.

Идея работы состоит в поиске и реализации научно обоснованных алгоритмов термической и термофизической обработки коксового сырья заданной предыстории с применением трубчатой вращающейся печи и специального экструдера. Предлагаемый подход основан на получении кинетической модели реакции прокалывания с использованием экспериментальных данных и выборе рациональных параметров температурно-временного режима прокалывания исходного сырого кокса с использованием математической модели процесса в промышленной трубчатой печи с последующим обоснованием режима проведения тепловой экструзии на электродную массу.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

2. Научно обосновать выбор технологических параметров процесса прокаливания сырого нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах на основе математической модели реакции во время прокалики 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. Установить связь, определяющую соответствие изменений структуры нефтяного кокса после термофизического воздействия с режимами его предварительной прокалики.

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

Объект исследования – процесс прокаливания сырого нефтяного кокса и его моделирование в трубчатой печи с последующим термофизическим воздействием для формирования структурированной слоистой массы во время производства электродов.

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

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

- получены кинетические зависимости, описывающие особенности процесса прокаливания сырого нефтяного кокса, и получен комплекс реакций с созданием модели процесса в трубчатой вращающейся печи;

- разработана математическая модель прокалики для каждой частицы кокса, с учетом ее размеров, теплопроводности и тепло- массообменных

процессов в условиях работы трубчатой вращающейся печи;

- обоснован выбор рационального температурного режима вращающейся печи для формирования необходимых свойств и упорядочивания размеров структурных составляющих электродных масс и формирования первичной 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 «СоюзЦМА» от 20.09.2023 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 программных пакетов. Экспериментальная работа была проведена в Горном университете на базе Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», Учебно-

научного центра «Цифровых технологий».

Положения, выносимые на защиту:

1. Прокалка 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 четырех международных конференциях в г. Санкт-Петербург в период с 2020 по 2023 годы.

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, заключения, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 146 страницах машинного текста и содержит в себе 55 рисунков и 22 таблицы.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям д.т.н. Шарикову Юрию Васильевичу, д.т.н. Бажину Владимиру Юрьевичу и д.т.н. Шарикову Феликсу Юрьевичу за знания, участие в подготовке публикаций и написании 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 РТП из нефтяных коксов. Рассмотрены факторы, влияющие на срок службы электродов. По результатам аналитического исследования установлено, что прокаливание сырого кокса в трубчатой вращающейся печи (ТВП) является наиболее эффективным способом его первичной переработки. Определены технологические параметры процесса прокаливания, 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 и методы оценки качества процедуры прокаливания. 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 моделирования процесса прокаливания кокса в трубчатой 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. Предложен новый способ повышения качества и эксплуатационных характеристик углеграфитовых электродов и представлено технико-экономическое обоснование эффективности внедрения данных решений.

Заключение содержит основные выводы по работе.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Прокалка 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.

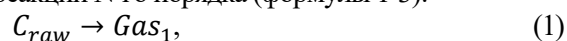
Процесс прокаливания нефтяного кокса проводят для конечного формирования необходимых первичных свойств и структуры с целью подготовки его к дальнейшему использованию для получения углеграфитовых электродов с заданными характеристиками. Свойства и первоначальная структура исходного сырья (сырого кокса) являются ключевыми параметрами для выбора оптимальных условий прокаливания в трубчатой вращающейся печи. При высокотемпературной прокалке нефтяной кокс очищается от летучих веществ и вредных примесей. В результате получается пористый материал с высоким содержанием

углерода (>99 % масс.), со значительно лучшими электрофизическими характеристиками, высокой тепло- и электропроводностью, устойчивостью к окислительным реакциям при повышении температуры процесса.

Для получения первичных параметров исходного нефтяного кокса было проведено термоаналитическое исследование реакции прокалики с применением методики TG/DTG/DSC. Определена потеря массы (TG) и скорость потери массы (DTG) 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 массы составляет 13-15%.

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

Установлено, что при прокалке сырого кокса выделяются летучие вещества и водородсодержащий газ, и в результате, по данным исследования структуры, формируется электродный материал с зародышами слоистой структуры. По полученным экспериментальным массивам TG/DTG при использовании ПО ReactOp была решена обратная кинетическая задача для реакции прокалики. 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} $n=2\dots5$); $COKE$ - прокаленный кокс.

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

$$r_1 = k_1 \cdot c_1^{n1}, \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_1^{n2}, \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_1^{n3}, \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

Температурный профиль твердой фазы – управляющая переменная, которую необходимо определить путем решения задачи оптимизации. Необходимые значения температур в различных зонах печи были получены исходя из длины печи и необходимого времени пребывания кокса, определяемые скоростью движения материала, обеспечивающего достижение нужной конверсии для получения зародышей первых слоев. Для решения задачи поиска экстремума с ограничениями, сформулированными в виде неравенств, были применены численные методы. Для каждого шага допустимого ограничения температурного профиля они 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 2).

Чтобы обосновать условие необходимой и достаточной потери массы исходного зеленого кокса в процессе прокаливания 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, что подтверждается и структурными изменениями.

Для оценки влияния процедуры прокаливания сырого кокса на изменение его состава был использован метод ИК-спектроскопии (FTIR spectroscopy). По анализу 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 3).

С использованием метода рентгеновской дифракции была проведена оценка параметров кристаллической решетки для трех образцов нефтяного кокса с различной предысторией (таблица 1).

Таблица 1 - Структурные характеристики для образцов нефтяного кокса при различной температуре нагрева

	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)				La/Lc
	θ , рад.	β , рад.	d_{002} , Å	Lc , Å	θ , рад.	β , рад.	d_{100} , Å	La , 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.

Следовательно, механизм формирования слоистой структуры кокса и ее зародышей можно представить можно представить следующим образом. При повышении 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 первичной упорядоченной кристаллической решетки по всему объему образца (рисунок 4) 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 на этом этапе проявляется тенденция к уменьшению анизотропии частиц с ориентированной направленностью.

При этом, обязательным условием проведения процесса прокаливания в оптимальном режиме является реализация его равномерного протекания как по всему объему петкокса, так и в объеме для 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, а также, кинетику и тепловой эффект химической реакции.

Для гранул кокса были выполнены 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 показал, что размер гранулы до достижения ею критического размера не 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 прокаливания 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 5). 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 прокालке частиц такого размера (рисунок 6).

При дальнейшем развитии кинетического моделирования процесса была предложена шестистадийная модель реакции прокालки нефтяного кокса в ТВП Волгоградского НПЗ, в которой учитываются реакция горения метана и реакции дожигания газов коксования (рисунок 7). В результате был получен оптимальный температурный профиль печи, позволяющий обеспечить получение продукта заданного качества при минимальной потере массы по сырью в одну стадию.

Необходимо отметить, что с учетом экономической целесообразности, одностадийное прокаливание не позволяет получить прокаленный кокс с заданной структурой, который был бы существенно лучше существующего. Поэтому, в качестве альтернативы был рассмотрен вариант с двух стадийным прокаливанием. Одностадийное прокаливание с потерей веса в 10% для получения углеродного материала для формирования ориентированной структурой через экструзию и последующее прокаливание с потерей массы 5% (суммарно 15%) для получения продукта необходимого качества, предусматривая проведение термофизической обработки кокса между этими стадиями.

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.

Углеродистые электроды, получаемые из прокаленного нефтяного кокса и связующего пека, подвергаются обжигу и графитации с целью достижения свойств, необходимых для высокой электропроводности, химической и механической стойкости для их дальнейшей эксплуатации в печах. Именно структура и состав электродов в конечном итоге

обеспечивают устойчивую работу РТП, повышение производительности и снижение энергопотребления. Во время аудита действующего производства кремния установлено, что при нагреве шихтовых материалов и их плавлении происходит постепенное разрушение электродов, которое проявляется в виде образования микротрещин, выгорания и осыпания боковой поверхности в результате химической эрозии и сублимации, 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, приближенная к промышленным условиям. Научно-практический интерес представляло изучение состояния образцов электродов после работы в условиях экстремальных температур, когда дефекты структуры проявлялись наиболее очевидно. По результатам испытаний образцов электродов из стандартной УГМ наблюдались характерные разрушения, которые выражались в трещинах и сколах, небольших кавернах, окислении электрода и сублимации в нижней его части.

В результате испытания образцов с различными структурами определено, что начальная термообработка «зеленой» электродной массы - безусловно необходимый этап для формирования первичной структуры анизотропного электродного кокса, но этого недостаточно для обеспечения всех необходимых параметров и свойств углеродистого электрода. В результате, установлено, что при температурной обработке (прокалки) «зеленого» нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах действительно начинается формирование анизотропной слоистой структуры кокса, и проведения последующей обработки электродной массы, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Можно предположить, что при дальнейшей термообработке, совмещенной с экструзией, анизотропная структура кокса будет постепенно эволюционировать в ориентированную равномерную слоистую структуру.

Для проверки этой идеи была спроектирована и изготовлена лабораторная установка, имитирующая работу шнекового экструдера (рисунок 8). В загрузочную камеру помещали предварительно спрессованную при 280°C смесь нефтяного кокса из ТВП 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 $1,9 \text{ т/см}^2$ в течение 3-х минут.

В ходе работы был реализован имитационный эксперимент с направленным термофизическим воздействием на коксовый материал. Предварительные результаты показали эффективность применения экструдера для прессования шихты электродной массы для получения направленной и равномерной структуры слоев. По результатам экспериментов по формированию упорядоченной структуры электродной массы был предложен способ производства кокса с упорядоченной анизотропной слоистой структурой, а также запатентована опытно-промышленная установка по его производству (рисунок 9). 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 слоев.

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. Была изучена морфология поверхности сырого кокса (рисунок 10) и УГМ (рисунок 11). SEM-изображения были получены при напряжении 20 кВ и токе 120 μA с использованием детектора вторичных электронов (SE) 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 $^{\circ}\text{C}$ и заданном для движения электродной массы давлении. Заданные условия обеспечивают получение равномерно направленной анизотропной слоистой структуры кокса со средним сечением частиц 12-20 $\mu\text{м}$ и при минимальном значении пористости. Типичная ориентированная структура для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера представлена на рисунке 12. Таким образом, при помощи дополнительного термофизического воздействия удалось существенно улучшить и упорядочить структуру

массы с ориентированными слоями с заданной размерностью.

Из экспериментальных образцов полученной массы после экструзии из стандартного УГМ были изготовлены электроды, которые после формовки и обжига выдерживали в условиях имитационной руднотермической плавки в температурном интервале 1550-1650°C, в соответствии с разработанной методикой тестирования. Их отправляли на исследование структуры и свойств и сравнивали по этим показателям со углеграфитовыми электродами марки МУГВ (ГК «Элб»).

Для изучения свойств электродных масс и электродов был проведен ряд стандартных тестов. Образец №2, полученный по предлагаемой технологии имеет более высокую прочность, чем образец №1, изготовленный из электродной массы непосредственно после трубчатой печи без термофизической обработки. Также, образец №2 является 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 №2 к окислению в 4-5 раз выше стойкости электродов из рядового графита.

Результаты испытаний электродов представлены в таблице 2, где соответственно: МУГВ – образец углеграфитового электрода производства ГК «Элб»; образец №1 – электрод из прокаленного кокса; образец №2 – электрод из кокса после термофизической обработки.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов электродов

Показатель	МУГВ	Результаты испытания	
		Образец №1	Образец №2
Истинная плотность, г/см ³	-	1,83	1,90
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,58	1,56	1,63
Общая пористость, %	24	26	20
Открытая пористость, %	-	26	20
Прочность на сжатие, МПа	-	27	32
Прочность на разрыв, МПа	4,0	3,2	3,9
Прочность на изгиб, МПа	8,5	6-10	9
УЭС, мкОм·м	25	30	24
КТЛР, 10 ⁻⁶ /К	3,5	3,6	3,4
Теплопроводность, Вт/(К·м)	20	12	22
Содержание золы, %	1,6	0,3	0,3

Отмечается, что по сравнению со стандартными образцами,

электроды из структурированной массы имеют меньше разрушений, меньшую площадь окисления поверхности и сохраняют заданную первоначально форму (рисунок 13), что также подтверждается результатами математического моделирования в программном модуле ANSYS 2021 R1 (рисунок 14). Необходимо отметить, что несмотря на то, что образцы №2 по некоторым значениям уступают показателям электродов марки МУТВ, предназначенных для печей ДСП, но они вполне приемлемы для печей РТП.

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 РТП, экономический эффект составляет 8-10 млн. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации рассмотрен и изучен комплекс дополнительных 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 руднотермических печей для увеличения срока службы электродов и повышения энергоэффективности процесса плавки.

На основании выполненных исследований сделаны следующие выводы:

1. Изучены кинетические особенности процесса 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, давлении и скорости движения массы в экструдере.

9. Установлена связь, определяющая соответствие структурных изменений после термофизического воздействия с режимами прокаливания, что проявляется в формировании равномерной, слоистой и направленной бездефектной структуры для некоторых образцов.

10. 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.

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:

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

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

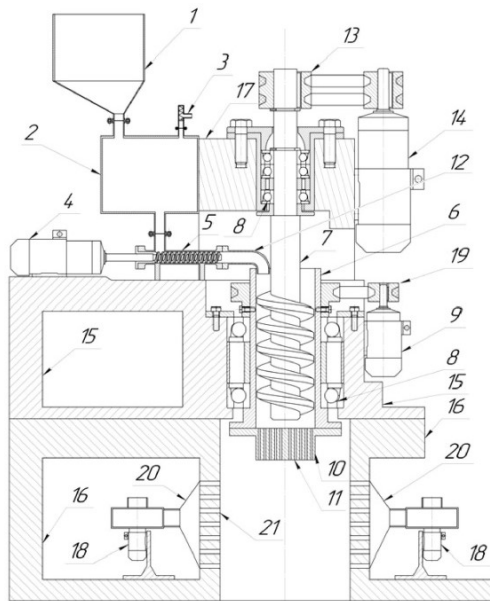


Рисунок 9 - Схема установки для производства игольчатого кокса

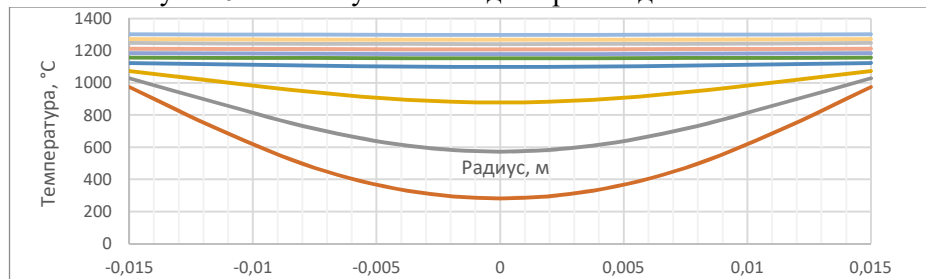


Рисунок 5 - Радиальные профили изменения температур и в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц различной granulometрии. Снизу вверх $t_i < t_{i+1}$ в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

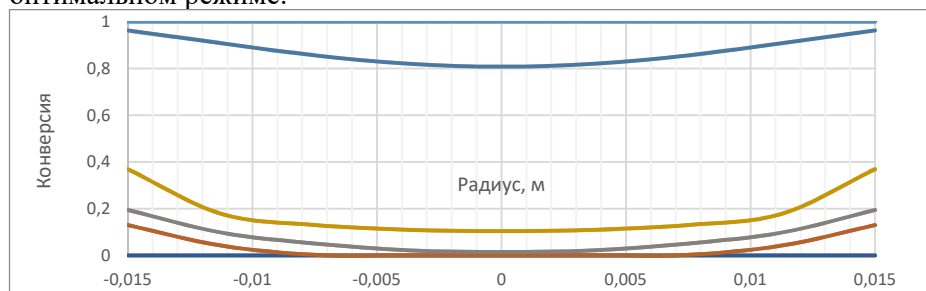


Рисунок 6 - Радиальные профили изменения конверсий и в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц различной granulometрии. Снизу вверх $t_i < t_{i+1}$ в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

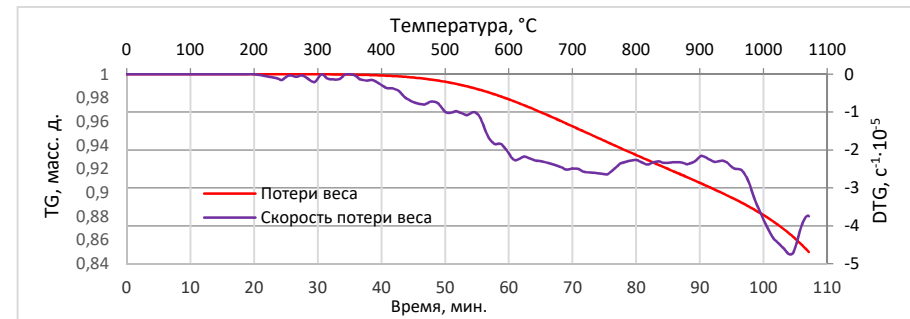


Рисунок 1 - Прокалка в инертной атмосфере. Скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Скорость потери массы ($\text{DTG}, \text{с}^{-1} \times 10^{-5}$) $T(^\circ\text{C})$ и потеря массы ($\text{TG}, \text{масс. д.}$) как функции температуры для исходного нефтяного кокса

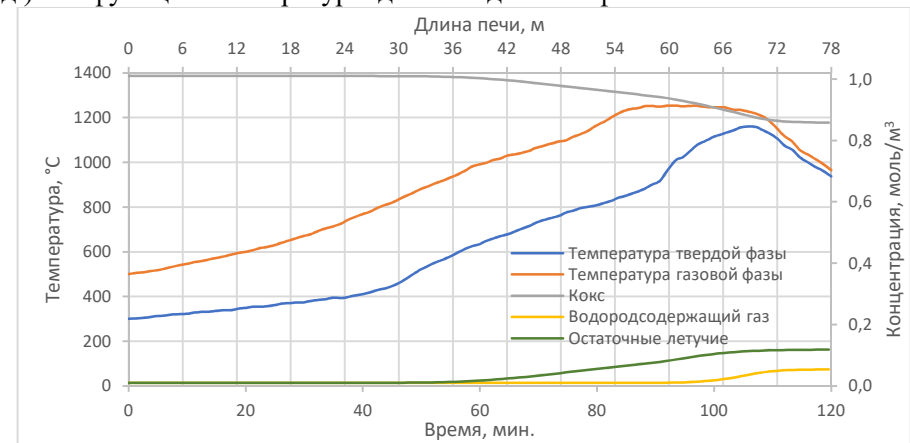


Рисунок 7 - Температурный профиль для трубчатой вращающейся печи Волгоградского НПЗ, предложенный в работе

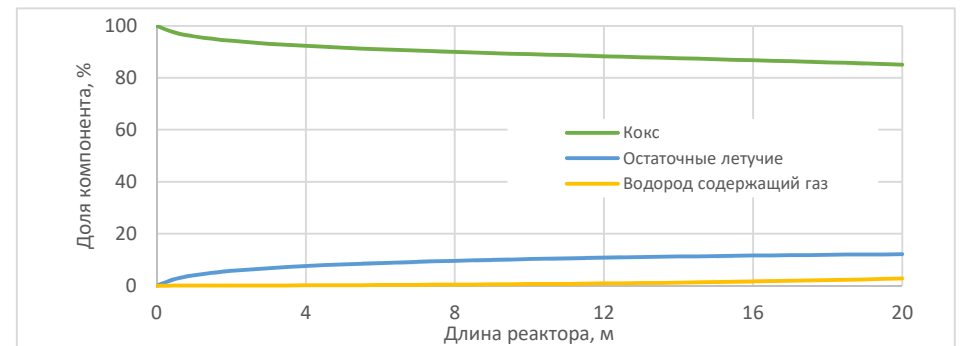


Рисунок 2 - Конверсионные профили компонентов вдоль печи на интервале температур $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$



Рисунок 8 - 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

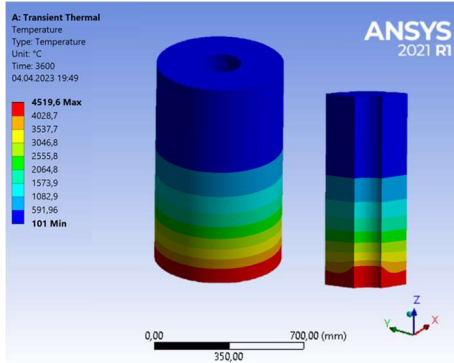


Рисунок 14 - 3D-модель в программном модуле ANSYS 2021 R1



Рисунок 13 - Внешний вид образцов сформованных из структурированной после экструзии электродной массы (слева) и из стандартного УГМ (справа) после эксперимента имитационной руднотермической плавки кремния

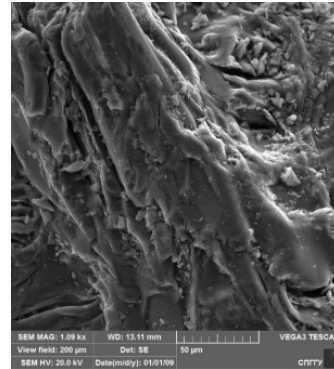


Рисунок 10 - Исходная структура зеленого кокса

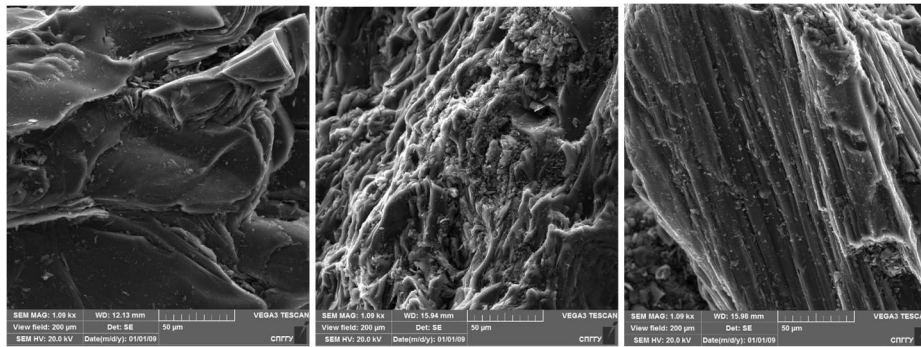


Рисунок 11 - Структура электродной массы из прокаленного кокса: а – до обработки в экструдере; б – после обработки в экструдере при температуре ниже 450-520°C; в – после обработки в экструдере при включенном шнеке в температурном интервале при температуре 450-520°C

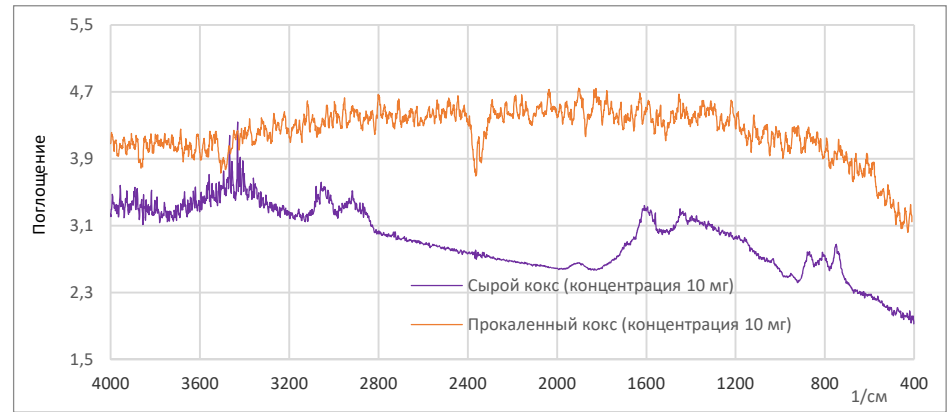


Рисунок 3 – Отфильтрованные ИК-спектры образцов сырого кокса и прокаленного кокса в таблетках

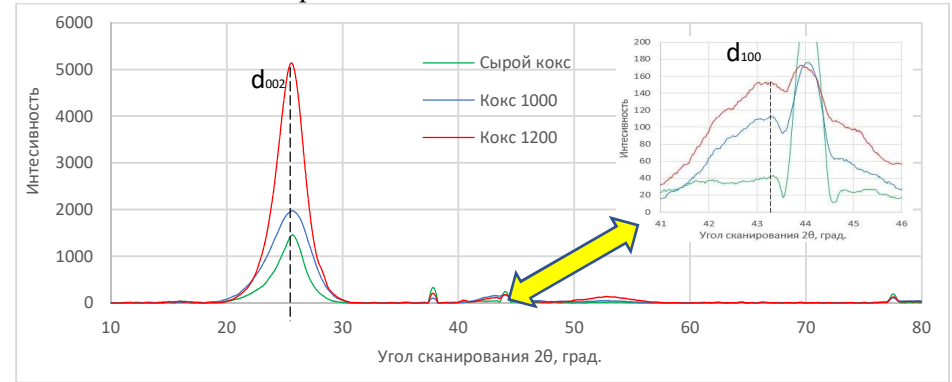


Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов кокса с различной температурной предысторией

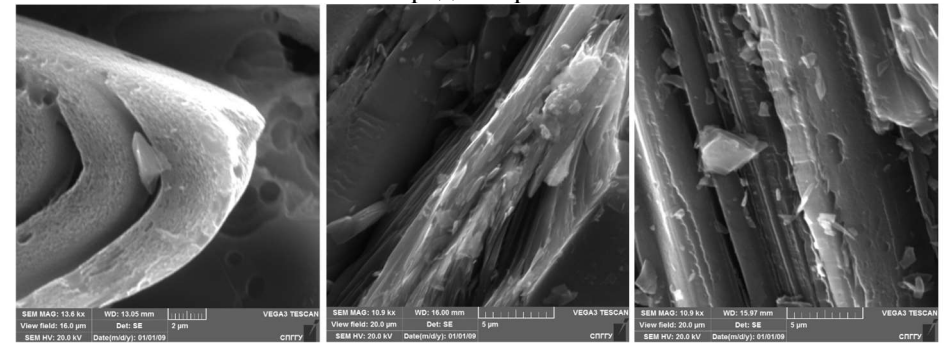


Рисунок 12 - Типичные структуры для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера; а – исходное состояние после прокалики во вращающейся печи; б – после нагрева в экструдере при выключенном шнеке; в – структура электродной массы после полной обработки в экструдере