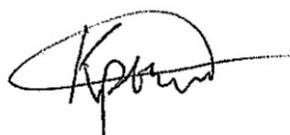


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Крылов Кирилл Андреевич



ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ
РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПРОКАЛКЕ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Бажин В.Ю.
доктор технических наук, профессор
Шариков Ю.В.

Санкт-Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ	10
1.1 Обзор современных методов производства нефтяного кокса	10
1.2 Сравнительный анализ основных характеристик трубчатых вращающихся и других видов контактных печей и сушильных установок	16
1.3 Обоснование основных технологических параметров процесса прокаливания нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи.....	27
1.4 Материальный и энергетический баланс установки прокаливания нефтяного кокса	29
1.5 Обоснование требований к химическому составу сырого кокса в связке с качественными характеристиками углеграфитовой продукции.....	31
1.6 Особенности кинетики процесса прокаливания нефтяного кокса с различными физико-химическими свойствами в системе трубчатой вращающейся печи.....	33
1.7 Проблемы производства углеграфитовой массы для производства электродов металлургических печей	38
1.8 Металлургические экструдеры в производстве электродных масс и электродов	43
1.9 Особенности эксплуатации электродов печей РТП при производстве металлургического кремния	45
1.10 Выводы к первой главе.....	47
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА В ТРУБЧАТОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	49
2.1 Материалы для исследования	49
2.1.1 Описание характеристик используемого кокса	49
2.1.2 Описание характеристик используемого пека	50
2.1.3 Углеграфитовые электроды.....	50
2.2 Методика термического анализа коксов	51
2.3 Методика оценки качества проведения процедуры прокаливания образцов нефтяного кокса до и после прокаливания.....	53
2.4 Оценка степени кристалличности нефтяного кокса рентгенодифрактометрическим методом....	53

2.5 Идентификация нефтяных коксов по микроструктуре.....	54
2.6 Математическое моделирование процесса прокаливания кокса в трубчатой печи	58
2.7 Методика поиска оптимального технологического режима работы трубчатой вращающейся печи для проведения прокаливания кокса	66
2.8 Подготовка лабораторных образцов электродов.....	68
2.9 Методология испытания электродных масс и образцов электродов для эксплуатации в металлургических печах.....	69
2.10 Выводы ко второй главе.....	72
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА В ТРУБЧАТОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ НА КАЧЕСТВО ЭЛЕКТРОДНОЙ МАССЫ.....	73
3.1 Определение температурных интервалов процессов окисления кокса.....	74
3.2 Исследование кинетики прокаливания нефтяного кокса.....	76
3.3 Экспериментальное исследование качественных характеристик прокаленного кокса.....	81
3.4 Определение размеров гранулы кокса.....	85
3.5 Расчет соответствия параметров модели с геометрическими размерами печи.....	91
3.6 Математическое моделирование процесса прокаливания кокса с учетом реакции горения метана.....	94
3.7 Выводы к третьей главе.....	98
ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ТЕРМОФИЗИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОДНУЮ МАССУ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАВНОМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА ДЛЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ.....	100
4.1 Научно-техническое обоснование термофизической обработки обожженной электродной массы.....	100
4.2 Качественный анализ свойств и структуры электродов из кокса в процессе эксплуатации в металлургических печах.....	107
4.3 Электронномикроскопическое исследование углеродных масс после термофизического воздействия.....	111
4.4 Изучение свойств электродных масс и образцов электродов.....	117
4.5 Соответствие математической модели с фактическими разрушениями электрода в расплаве .	120

4.6 Оценка экономического эффекта от внедрения предложенного решения	123
4.7 Выводы по четвертой главе	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ...	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	144
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт о внедрении результатов диссертации.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Руднотермические печи (РТП) являются основным агрегатом для получения технического кремния. Углеграфитовый электрод руднотермической печи является наиболее важным элементом металлургической системы, и его расход связан с окислительно-восстановительными процессами во время плавки и разрушениями во время 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 (выход годной продукции и расход электроэнергии). Необходимость использования коксового сырья для производства электродов высокого качества со стороны отечественных и мировых производителей графитированных электродов составляет более 150-160 тыс. т/год. Масштабное производство электродов металлургических печей различного типа 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.

Определяющую роль для обеспечения устойчивой работы электрода выполняют его графитированные и слоистые структуры. В этой связи, актуальным является изучение изменений структуры и свойств кокса на некоторых важных стадиях производства и подготовки электрода к последующей его эксплуатации печи РТП. Операции прокалики первичной электродной массы (нефтяного кокса) во вращающейся печи наряду с дополнительной термофизической обработкой (нагрев и структурирование с экструзией) являются определяющими в формировании необходимой структуры свойств 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 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 Tenry 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 углеграфитовых материалов, что является необходимым условием для обоснования формирования структуры кокса на стадии обработки во вращающихся печах с применением последующей экструзии жидко-твердой массы прокаленного кокса в смеси со связующим, и с использованием полученных технологических параметров для реализации данных операций на производстве.

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 прокалывания сырого нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах на основе математической модели реакции во время прокатки 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 прокалки.

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 прокалки 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, Приложение Б). 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, Приложение А). 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., Приложение В).

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. 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 физических и технологических параметров процесса прокаливания и термообработки и обработки теоретических и экспериментальных результатов с применением современных средств вычислительной техники и цифровых технологий.

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 (пункты списка литературы № 9, 96, 105, 154, 157), в том числе в 2-х 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, в 3-х статьях в изданиях, входящих в международную базу данных и систем цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 патент на изобретение (Приложения А, Б).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 146 страницах машинописного 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, а также д.т.н. Шарикову Феликсу Юрьевичу за полученные знания, участие в планировании и проведении экспериментальной работы, обсуждении результатов и в подготовке публикаций для диссертационной работы.

ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ

Энергоэффективность, надежность и устойчивое развитие отечественных металлургических и нефтеперерабатывающих секторов промышленности, и, в частности, металлургических печей, связаны с производством и потреблением продукта переработки тяжелого нефтяного сырья – нефтяного кокса для производства угольных и углеграфитовых электродов. Нефтяной кокс является неотъемлемым, побочным продуктом глубокой нефтепереработки. В отличие от традиционного каменноугольного кокса, сырой «зеленый» нефтяной кокс имеет ряд отличий от своего ближайшего ископаемого аналога, поэтому, в силу его структурных особенностей, в необработанном виде область его применения существенно ограничена. Нефтяной кокс является основным ресурсом для производства электродной массы и углеграфитовых электродов для металлургической промышленности.

Получение высококачественного кокса для электродов очень важно, поскольку они являются основным расходным и токоподводящим элементом в руднотермических печах для производства металлов и других отраслях, где востребована высококачественная углеграфитовая продукция. Ввиду ограниченности запасов и постепенной истощаемости высококачественных каменноугольных материалов, на передний план выходит замещение каменноугольного кокса нефтяным, и в первую очередь, при производстве электродов и другой углеграфитовой продукции и материалов (УГМ) с сохранением высокого качества конечной продукции.

1.1 Обзор современных методов производства нефтяного кокса

Устойчивое, динамическое развитие отечественных нефтеперерабатывающей и металлургической отраслей зависит от своевременного внедрения передовых разработок и новых технологических цепочек [37, 148] при наличии междисциплинарных научных связей. Для удовлетворения внутреннего спроса на качественные углеграфитовые материалы и электроды металлургических печей, необходимо повышать глубину нефтепереработки, предъявлять жесткие критерии качества к сырью при коксовании и процедуре постобработки зеленого и прокаленного кокса. Глубина нефтепереработки (ГНП) – это показатель, характеризующий эффективность использования исходного сырья. На сегодняшний день в мире не существует общепринятого определения для ГНП. На территории России за ГНП принято считать долю в процентах, рассчитываемую как произведение 100 и числа, определяющего разницу всего исходного объема нефти, подвергнутого нефтепереработки, и объема валового топочного мазута (товарного и использованного для нужд НПЗ), сложенного с объемом

безвозвратно потерянной в ходе переработки нефти, деленную на исходный объем перерабатываемой нефти [8, 76].

ГНП является важнейшим показателем технологического совершенства НПЗ и нефтеперерабатывающей отрасли в целом. Для российских НПЗ средняя ГНП по фактическому состоянию на 2021-2022 года составила примерно 79%. Для сравнения средняя ГНП в ЕС и США в тот же год составляла 95% и 97% соответственно, что говорит о высоком потенциале роста отечественного сектора. Лишь некоторые заводы в России достигли показателей более 95% и более, лидирующие позиции среди которых занимают Антипинский НПЗ, Омский НПЗ (Газпром нефть), Волгограднефтепереработка (Лукойл) [66]. В этой связи, углеродсодержащие материалы, одного из этих заводов, были выбраны в виде объекта исследования для получения качественных углеродных масс для электродов металлургических печей.

Для обоснования использования нефтяных коксов в качестве основного углеродсодержащего материала существуют следующие предпосылки. Традиционно, целевым продуктом нефтеперерабатывающих заводов являются легкие светлые фракции. С увеличением глубины переработки нефти количество продуктов с высоким содержанием водорода (светлых) будет постепенно снижаться. Твердые остаточные продукты, получаемые в ходе процессов нефтепереработки, принято называть нефтяным остатком, характерным признаком которых считается высокое содержание углерода. Средний процент выхода светлых фракций в России составляет до 78%, остальные 22% представляют собой нефтяной остаток, состоящий преимущественно из фракций с высоким содержанием углерода, таких как, например, мазут, битум или гудрон [47, 52]. Повысить ГНП можно, увеличив глубину извлечения остаточных водородсодержащих включений, что положительно, в итоге, скажется на качестве электрода. Так, если в битумах доля углерода составляет 70-80%, в мазуте или гудронах до 83-87%, то в зеленом нефтяном коксе она достигает значений до 88-95 %. Согласно статистике, из одного барреля битума после его переработки выход зеленого кокса будет составлять от 15 до 35 % масс. всех конечных продуктов. Типовой элементный состав зеленого нефтяного кокса (петкокса) представлен в таблице 1.1, предлагаемого в качестве компонента электрода [82].

Таблица 1.1 - Элементный состав петкокса

Элемент:	Доля, %
C	91 - 99,5
H	0,035 - 4
S	0,5 - 8
N+O	1,3 – 3,8
Металлы	Остаток

Петкоккс считается побочным продуктом, как при первичной переработке нефти (простого процесса разделения нефти на фракции, проходящего без каких-либо химических превращений),

так и для различных вторичных методов деструктивной перегонки нефтепродуктов, поскольку наибольший интерес переработчиков вызывают именно светлые нефтяные фракции. Тем не менее, нефтяной кокс также может быть утилизирован или переработан в продукты с высокой добавочной стоимостью. Тот факт, что кокс является побочным продуктом нефтепереработки, делает его финансово привлекательным, доступным ресурсом с устойчивой минерально-сырьевой базой [111, 161].

Кокс в нефтяной промышленности получают тремя способами: периодическим, полупериодическим и непрерывным. Способ производства «в кубах» (периодический) является самым старым и в то же время наименее производительным. Кроме того, срок службы кубов весьма ограничен. На сегодняшний день такого промышленного процесса не осталось. Коксование в «кипящем слое» (непрерывное) происходит на порошкообразном теплоносителе. Замедленное коксование (полунепрерывное) происходит в необогреваемых камерах. Этот способ является основным применяемым в крупнотоннажном производстве крупнокускового нефтяного кокса для получения электродных материалов. Два последних метода основываются на процессах деструктивной перегонки нефтепродуктов, и именно в этот период формируются первичные фазы и элементы углеродной структуры [39].

Это объясняется тем, что деструктивная переработка – это совокупность методов нефтепереработки посредством термического и каталитического воздействия на нефтепродукт или нефть. Деструктивные процессы направлены на получение более низкомолекулярных соединений путем расщепления первичных углеводородов, а также уплотнения имеющихся углеводородов с образованием новых высокомолекулярных соединений. К деструктивным относятся каталитические (полимеризация, алкилирование и каталитический крекинг) и термические (пиролиз, коксование и термический крекинг) процессы. В результате таких воздействий химический состав продуктов нефтепереработки качественно изменяется. Деструктивные методы позволяют извлекать большее количество требуемых нефтепродуктов определенного качества, в том числе и для структурированного кокса, чем это возможно при первичной перегонке, тем самым повышая ГНП [87].

При помощи операционной температуры пиролиза можно контролировать степень карбонизации и содержание остаточных примесей, а также наличие первых циклических связей в коксе. Так, например, при $T \sim 1200$ °C содержание углерода в продукте превышает массовую долю 90 % масс., тогда как при $T \sim 1600$ °C доля углерода в конечном продукте составит более 99 % масс. Теоретически, такие действия должны в конечном счете позволить получать элементарный углерод, но на практике процесс полной карбонизации требует более сложных, продолжительных и дорогостоящих мероприятий и процессов нагрева [80].

Другой процесс, как карбонизация - это процесс, в ходе которого из органического материала образуются твердые остатки с определенной структурой, характеризующиеся повышенным содержанием элементарного углерода. Обычно процесс карбонизации реализуют посредством реакции пиролиза в инертной атмосфере. Как и во всех пиролитических реакциях, в процессе карбонизации одновременно протекает множество сложных реакций, таких как изомеризация, дегидрирование, конденсация и перенос водорода. В отличие от коксификации, скорость реакции при карбонизации выше на много порядков [62].

Физико-химические свойства нефтяного кокса схожи со свойствами каменного угля, это отмечается в нескольких работах [7, 90, 96], поэтому в промышленности их часто используют совместно или независимо друг от друга для решения технологических задач, и в частности электродов металлургических печей, требующих большого количества углеродных материалов и их производных. Качественное отличие, помимо структурных отличий, нефтяного от каменноугольного кокса – низкая зольность, однако, в петкоксе могут преобладать другие вредные примеси как, например, сера и фосфор. В нефтяном коксе содержится больше углерода, чем в угле, поэтому кокс обладает большей теплотворной способностью. Но вместе с этим, при прокатке и тепловой обработке кокса образуется значительно большее количество CO_2 , что важно для УГ электрода. Нефтяной кокс в России принято классифицировать в зависимости от количества содержащейся в нем серы, на малосернистый ($S \leq 1\%$), сернистый ($1\% < S \leq 2\%$) и высокосернистый ($S > 2\%$). Одной из важных характеристик кокса является также размер его гранул. В зависимости от размера гранулы, кокс делят на кусковой (размер гранулы более 25 мм), среднего размера (6 - 25 мм) и мелочь (менее 6 мм) [98]. Эти показатели особенно важны для получения качественных электродных масс.

Несмотря на то, что кокс не является целевым продуктом нефтепереработки, современной промышленности в большом количестве необходим высококачественный углеродистый материал для электродов металлургических печей, что также позволяет считать чистый кокс крайне ценным продуктом процесса коксования, поскольку из кокса производят широкий спектр углеграфитовой продукции. Поэтому, выбирая сырье для производства кокса, следует прогнозировать потенциально возможное качество, получаемого на выходе продукта. В соответствии с химическим составом, основную массу нефтяного кокса составляют карбониды (сложнотруктурные соединения с очень низким содержанием водорода и высоким содержанием углерода). В процессе коксования происходит глубокое уплотнение и деградация ароматических, полициклических углеводородов, сохранившихся в сырье для коксования, и этот фактор является решающим для образования первичных слоистых структур, и в грануле кокса. Приоритетным сырьем для коксования традиционно принято считать смолы пиролиза, дистиллятный крекинг-остаток и асфальтены. Качество исходного сырья, используемого для

производства кокса, влияет на степень упорядоченности фрагментов и структуры углерода в гранулах производимого сырья. Так кокс, получаемый из тяжелых нефтяных остатков, имеет малоупорядоченную структуру. Кокс с высокоупорядоченной структурой обычно получают из дистилляционных крекинг остатков [88], что очень важно для образования первичных слоев для формирования в тепле электрода.

Средняя цена российского нефтяного кокса в последний период составила 0.12 доллара за килограмм и имеет тенденцию к постепенному снижению, что, в итоге, может положительно сказаться на общей экономической эффективности металлургического процесса получения кремния. В 2021 году мировое производство нефтяного кокса составило 134,4 млн тонн продукции, где безоговорочными лидерами являются США, Китай и Индия, на долю которых приходится порядка половины от общего объема производства. По прогнозам BusinesStat в 2022-2026 году цена того же килограмма кокса составит 0.09 доллара за килограмм. Для сравнения, цена 1 кг кокса в 2018-2019 годах в США, Канаде, Германии, Бразилии и Китае составила и 0.13, 0.10, 0.21, 0.29 и 0.36 долларов за килограмм соответственно. Ожидается, что в диапазоне 2023-2026 годов цены на нефтяной кокс в ранее перечисленных странах соответственно примерно составят 0.12, 0.09, 0.19, 0.21 долларов за килограмм. Анализ ценовой ветки говорит, что уже на сегодняшний день отечественный кокс является конкурентноспособным и выигрывает у большинства зарубежных производителей [2, 61].

Нефтяной кокс, получаемый в ходе нефтепереработки принято называть «зеленым» коксом, по типу электродных «зеленых масс». Порядка 75 %, производимого на сегодняшний день в мире кокса используется как топливо [44, 138]. По прогнозным оценкам, мировое производство кокса в 2023-2025 года достигнет отметки в 150 миллионов тонн в год, что превысит показатели 2018 года на 10,2%. В России суммарное производство нефтяного кокса за 2021 год составило 3,29 млн. т., а общий прирост относительно 2020 года составил порядка 12%.

Однако, с развитием металлургической промышленности в России и мире наибольший спрос наблюдается именно на прокаленный кокс с заданной первичной структурой, который необходим для производства электродной продукции. В период за 2017-2021 годы, доля его производства увеличилась на 3,6 % от количества всего произведенного в России кокса за аналогичный период [56].

«Зеленый» или сырой кокс – это химически стабильный, инертный материал пористой структуры от серого до черного цвета с металлически блеском, полученный в ходе коксования нефтяных остатков. Качество кокса в первую очередь определяется комбинацией химических и физических свойств, определяющих эксплуатационные возможности сырья в металлургии. Сырой кокс состоит из неструктурированных кристаллитов, между которыми существует сложные перекрещивающиеся валентные связи. В сыром виде кокс обладает незначительной

теплопроводностью и значительным электросопротивлением, поэтому сырой кокс, как сырье, не соответствует качественным требованиям, предъявляемым к сырью, для производства продукции в смежных и родственных с нефтепереработкой областях [68].

Для удовлетворения нужд металлургии зеленый кокс прокаливают и получают прокаленный, и далее он может быть использован для производства обожженных электродов. Чаще всего, прокаленный нефтяной кокс используется для производства углеграфитовых электродов. Около четверти от всего объема потребляемого промышленным комплексом кокса поступает на дальнейшую переработку. Прокаленный нефтяной кокс получают также путем проведения термической обработки (прокалки). Нагрев зеленого кокса до температуры порядка 1200–1450°C и его выдержка в данных температурных условиях позволяет удалить из кокса остаточную влагу, легколетучие включения и нежелательные примеси. Во время прокаливания содержание остаточных водородсодержащих веществ может снизиться до значений менее 0,1 % масс. от исходной массы сырого кокса [17], что также важно для последующего его использования в электроде. Проблемой улучшения свойств углеграфитовых материалов для нужд металлургии занимались такие известные ученые как Рапорт М.Б., который отмечал, что упорядоченная структура углеграфитового материала позволяет увеличить срок службы электрода и эффективность процессов плавки [68].

Процесс прокалки кокса чаще всего проводят в трубчатых вращающихся печах. Также в результате прокалки плотность кокса значительно возрастает, структура кристаллитов изменяется и появляются новые качественные свойства. Так, структура корректно обработанного материала может иметь волокнистую или точечную «рваную» структуру только при условии, правильно, выбранной сырьевой базы процесса коксования. На сегодняшний день в России не существует производства высококачественного прокаленного кокса в достаточном количестве, ввиду чего отечественная промышленность во многом зависит от поставок из-за рубежа [22]. Так, для производства металлургического кремния в печах РТП в основном используют электроды китайских производителей. Решение вопросов снижения технологической зависимости для получения материалов для металлургической отрасли является актуальной задачей.

Чистый углерод, из которого состоит уголь и прокаленный кокс, обладает высокой электропроводностью. У коксов с волокнистой структурой молекул лучше проявляются свойства теплопроводности, и эти коксы обладают более низким электросопротивлением, по сравнению с коксами изотропной или неупорядоченной структуры. По большей части из такого кокса производятся электродные материалы, необходимые для производства черных и цветных металлов. Также, углеграфитовые материалы используются для производства кремния в руднотермических печах. Сравнительно небольшое количество прокаленного кокса

используется для производства графитных электродов и другой графитной продукции, лучшим материалом для их производства является кокс с анизотропной «игольчатой» структурой. В химической и металлургической промышленности нефтяной кокс активно используется в качестве восстановителя в ряде технологических процессов [99].

Необходимо отметить, далеко не все твердые углеродсодержащие материалы обладают свойствами, присущими графиту и графитоподобным веществам. Такие материалы принято называть неграфитовые углероды. К ним относятся все разновидности твердых веществ, в основном состоящих из элементарного углерода с двумерным порядком расположения атомов углерода в плоских гексагональных сетях [45]. Кристаллографический порядок таких веществ не поддается измерению в третьем направлении (с-направлении), за исключением определения более или менее параллельной ориентации зерен.

Неграфитируемые углероды характеризуются более низкой степенью графитируемости по сравнению с петкоксом [151]. Углеродный материал, состоящий из кокса, характеризует состояние и структуру этого материала с точки зрения ее элементов перед началом процесса графитации. Термин «зеленый кокс» используется для обозначения твердого пористого материала, являющегося первичным продуктом процесса карбонизации (обычно сырого нефтяного кокса) высококипящих углеводородных фракций, получаемых при температурах, не превышающих значения 900°C. Под анизотропным коксом понимают особые сорта кокса, характеризующий своей иглообразной, слоистой направленной структурой, что повышает их склонность к графитации [118]. В таблице 1.2 представлены основные характеристики коксов различной классификации.

Таблица 1.2 - Сравнительные характеристики основных свойств коксов [27]

Тип кокса	Анизотропный	Нефтяной	Металлургический
Реальная плотность, гр/см ³	2,07 - 2,09	2,12 - 2,14	1,95 - 2,02
Зольность, wt%	0,4	0,05	8 - 12
Сера, wt%	1,0 - 1,5	0,6	0,6 - 5,0

Под металлургическим коксом и коксующимися углями подразумевают коксы, используемые в металлургическом производстве в качестве восстановителя. Для решения вопросов по использованию кокса в электродах, в нашем случае, научно-технический интерес представляют коксы с анизотропной структурой.

1.2 Сравнительный анализ основных характеристик трубчатых вращающихся и других видов контактных печей и сушильных установок

Прокалку нефтяного кокса, как правило, проводят в трубчатых вращающихся печах. Прокаленный нефтяной кокс считается одним из лучших материалов для производства углеграфитовых масс, и впоследствии электродов [75, 82]. Прокаленный нефтяной кокс (СРС)

производят из сырого нефтяного кокса (RPC) посредством проведения процедуры прокалки. Сырой кокс обычно прокаливают в трубчатых вращающихся печах (Рисунок 1.1) в условиях высокого интервала температур (1200 - 1450°C). Целью таких мероприятий является повышение качества конечного продукта. Обработка кокса прокалкой обеспечивает хорошую насыпную плотность и крупнозернистость целевого продукта [117].

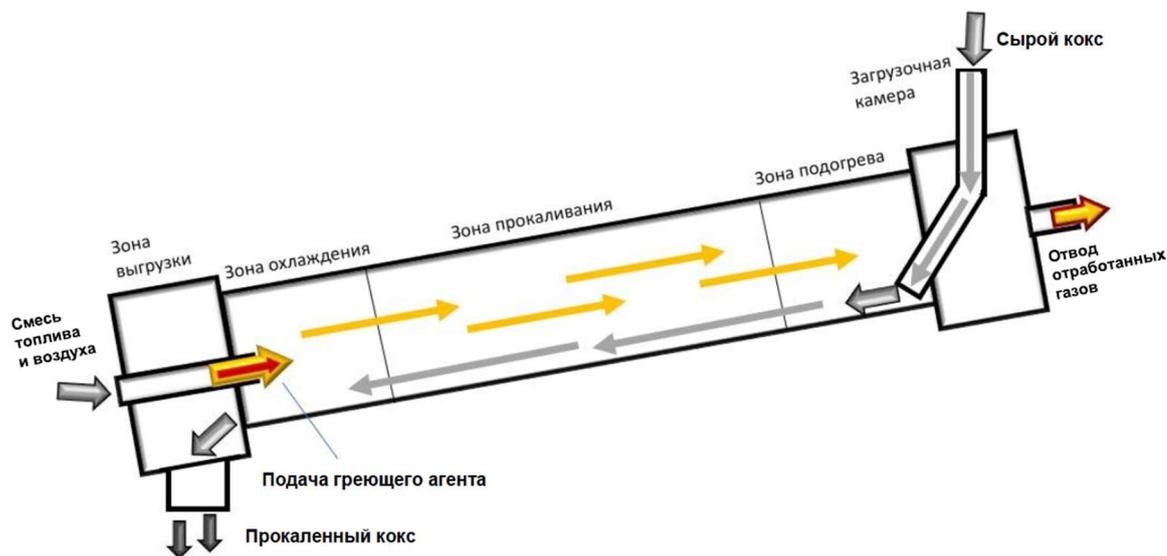


Рисунок 1.1 - Схема прокалки кокса в трубчатой печи [96]

Принимая во внимание мировую многолетнюю практику, трубчатые вращающиеся печи успешно зарекомендовали себя как один из лучших видов оборудования для производства обожжённого кокса. Прокалка твердых сыпучих материалов в печах данного типа обладает наибольшим КПД, который обычно составляет не менее 45 до 80 % и более, в зависимости от параметров печи и качества исходного сырья. Термообработка углеродсодержащего материала в трубчатых печах позволяет поддерживать высокую производительность и гибкость технологического процесса, а также возможность непосредственного контроля и применения высокоуровневой автоматизации. В ходе процесса прокалки отношение углерода к водороду резко возрастает (от 20 до 1000 и больше), происходит перестройка и упорядочивание гранул кокса, в результате чего кокс становится электропроводным [96].

Для выбора эффективной переработки нефтяного кокса и решения одной из задач исследования, необходимо выбрать соответствующий тип печи. Трубчатая вращающаяся печь представляет собой промышленный агрегат цилиндрической формы, вращающийся вокруг своей продольной оси. В состав конструкции типовой трубчатой печи обычно входят следующие блоки и компоненты: цилиндрический корпус печи с внутренним жаростойким и огнеупорным покрытием, привод (цепной, зубчатый, фрикционный), поворотное устройство печи (зависит от типа привода), упорные ролики и подшипники качения, загрузочная камера (различное оборудование для подачи сырья в рабочее пространство печи), разгрузочная камера (где продукт продолжит охлаждаться после выхода из рабочего пространства печи), уплотнительные кольца

(изоляция в местах контакта подвижных с неподвижными элементами), горелки, выхлопная газовая система. По конструкции и типу печи делят на прямоточные и противоточные (рисунок 1.2) [162].

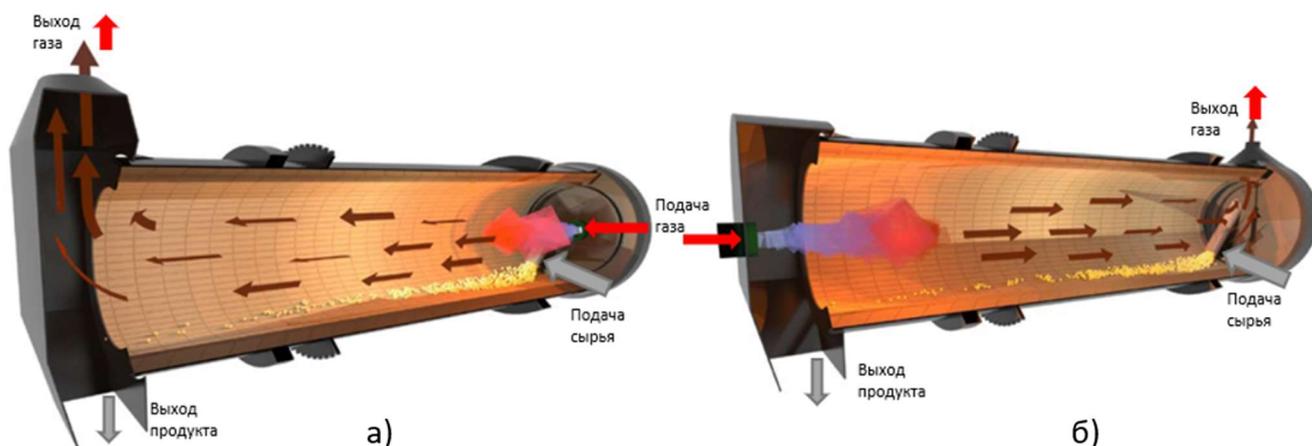


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение прямоточной (а) и противоточной (б) вращающейся трубчатой печи [162]

Габаритные размеры печи обычно зависят от технологического процесса, в котором задействована печь. Отношение длины печи к ее диаметру обычно колеблется в диапазоне от 10 до 35. Основное назначение печи направлено на термическую и термохимическую обработку сыпучих материалов; на проведение реакций между различными сыпучими материалами или этими твердыми веществами и газами, а порой и жидкостями, а также на реакции по разложению отдельных твердых веществ. Вращающиеся трубчатые печи различают по следующим признакам:

- по принципу теплообмена (с противотоком и с параллельным током газов и обрабатываемого материала);
- по способу передачи энергии для нагрева обрабатываемого материала (прямая передача, косвенная (через стенку печи) и комбинированная).

Стальной цилиндрический корпус печи устанавливается под небольшим углом к горизонту (1° – 5°) и вращается со скоростью от 0,25 до 5 оборотов в минуту. Корпуса современных печей представляют собой единые цельносварные конструкции. Изнутри печь футеруется жаростойким огнеупорным кирпичом. В некоторых случаях футеровка кладется в два слоя, где первый слой выполняет функцию изоляции. Изоляция необходима для предотвращения попадания жидкости на металлический корпус печи. Коррозионная жидкость может повредить корпус печи и вызвать проблемы в процессе эксплуатации. Внешняя поверхность корпуса печи обычно не требует никакой изоляции [29].

У противоточной вращающейся печи в нижней части устанавливается горелка, а на верхнем торце располагается загрузочное устройство. Помимо этого, все современные печи

оборудованы высокоэффективными системами пылеулавливания и различным теплообменным оборудованием [121, 139].

Подача сырья из загрузочного устройства непосредственно в печное пространство может производиться при помощи различных устройств, таких как наклонные желоба, шнековые транспортеры, шламовые трубы и другие. В некоторых случаях, внутри корпуса печи могут быть установлены огнеупорные дроссели для изменения характера течения прокаливаемого материала. На выходе из печного пространства прокаленный материал выгружается в закалочные баки или другие охлаждающие или рекуперативные устройства, где он будет стабилизирован [11].

Корпуса некоторых печей имеют два или три диаметра по своей длине. У одной секции корпуса может быть один диаметр, у других секций - отличные от первого диаметры. Качество целевой продукции и производительность печей с таким корпусом выше, чем у трубчатых печей с обычным строением корпуса, а расход топлива, наоборот, ниже [30].

Вращение печи осуществляется при помощи зубчатой или цепной передачи, а в некоторых случаях ременной передачей и силовым приводом. Для печей меньших размеров используются единичные приводы. Единичные приводы используются с печами, требующими сравнительно небольшой мощности (до 150 кВт). Печи, требующие большей мощности, могут быть оборудованы двумя приводами для лучшего распределения нагрузки [32].

В корпусе могут быть установлены дополнительные технологические отверстия подачи воздуха в точки горения за пределами зоны прокалики. Это необходимо для лучшего дожигания угарного газа и летучих веществ, которые образуются в процессе прокалики и содержатся в обрабатываемом материале. они используются в восстановительных печах для сжигания окиси углерода и летучих веществ из перерабатываемых материалов.

В зависимости от особенностей технологического процесса прокаливания может начинаться с любого конца печи, что определяет направление потока прокаливаемого материала и топлива. В процессе прокалики незначительные объемы обрабатываемого материала также сгорают или уносятся вместе с потоком газа по мере его продвижения в пространстве печи. В некоторых случаях в печах, в центральной их части, может быть установлена специальная камера для дополнительной подачи «третичного» воздуха, чтобы сделать прокалику равномернее в ее активной фазе прокаливания [106].

В соответствии общемировым трендом по борьбе с глобальным потеплением и сохранением экологической обстановки, выхлопные газы на выходе из печи перед тем, как попасть в атмосферу, проходят через пылевые сепараторы и другое газоочистное оборудование. Газоочистное оборудование включает в себя пылесадительные камеры, циклоны, электрофильтры, башенные скрубберы и другое. Теплообменное оборудование, используемое для отвода неиспользованной тепловой энергии ее повторного применения, применяется как во

внутреннем, так и в наружном пространстве печи. Это повышает производительность печи или снижает расход топлива, идущего на нагрев. Для этих целей обычно используются котлы-утилизаторы, решетки, змеевики и другое рекуперативное оборудование [142].

Из-за особенностей конструкции вращающихся печей прокаливаемый материал всегда удерживается в нижней части цилиндрического корпуса печи. Теплопередача организована следующим образом: от протекающего газа конвекцией и излучением тепло передается к поверхностному слою обрабатываемого материала и кирпичу, которым обложен цилиндрический корпус печи, а также излучением от нагретого кирпича к обрабатываемому материалу. Для установок с отдельными камерами сгорания эффективной зоной теплообмена является внутренняя поверхность печи, поэтому температура слоя прокаливаемого материала приближается к температуре стенки печи [131, 143].

По типу питания трубчатые вращающиеся печи делятся на два типа: сухого и мокрого. Печь с сухим питанием имеет три зона нагрева, в то время как с мокрым питанием этих зона четыре:

1. Зона сушки при подаче (удаление влаги);
2. Зона нагрева, где шихта нагревается до температуры реакции;
3. Реакционная зона (зона, где происходит сжигание, разложение, восстановление, окисление материала и так далее);
4. Зона замачивания (зона, где обрабатываемый материал перегревается или охлаждается).

Вращающиеся печи работают при различных температурах по всей своей длине, поэтому скорости теплопередачи в каждой зоне различаются друг от друга [49].

Применительно к процессу прокалики кокса, трубчатая вращающаяся печь является ключевым элементом во всей технологической цепочке (рисунок 1.3). Прокаливание сырого материала в жестких температурных не проходит без последствий. По выходу из печного пространства кокс должен быть правильно остужен и закален, чтобы предотвратить все нежелательные процессы, способные повлиять на качество конечного продукта. Также в рамках процесса необходимо помнить об утилизации излишков тепла и предотвращению загрязнения атмосферы вредными газами и пылью, состоящей из твердых продуктов горения. Для этих целей используется дополнительное вспомогательное оборудование, такое как фены, котлы утилизаторы, различные кулеры и другое. Активное использование и внедрение всего существующего комплекса оборудования делает процесс прокалики еще более эффективным [104, 106]. Поэтому, в связи с вышеизложенным выбираем печь в контуре следующей схемы (рисунок 1.3), наиболее приемлемой для прокалики кокса, удаления примесей и летучих, и для получения первичной слоистой структуры. Необходимо при помощи математического

достигать 1600-1800°C. В качестве теплоносителя используется подогретый газ. Печи без непосредственного контакта обычно используется лишь в тех случаях, когда это будет рентабельно в силу больших затрат на тепло и маленькой производительности, либо когда невозможно применить иное технологическое прокаточное оборудование [35].

В связи со спецификой рынка коксового и угольного сырья, в качестве основного материала для производства углеграфитовых электродов использовался каменноугольный кокс. Активное развитие металлургического сектора способствовало поиску альтернативных источников сырья для производства электродов, к которым относится прокаленный нефтяной кокс. В качестве основного инструмента по процедуры прокаливания нефтяного кокса используются высокопроизводительные трубчатые вращающиеся печи. В 2022 году в России и мире наблюдался дефицит новых трубчатых вращающихся печей, ожидается, что повышенный спрос на такие печи в металлургической и нефтехимической промышленности сохранится и в ближайшем будущем, что является хорошим стимулом для компаний производителей [65, 113].

В результате развития технологий типовые конструкции коксовых печей претерпевали значительные изменения. Печи для прокатки кокса, производимые в середине XX века уступают своим последователям не только в тепловой энергоэффективности, но и значительно проигрывают по производительности. Тем не менее, печи первого поколения до сих пор все еще иногда используются в промышленности в ряде стран, как например в Канаде или в Бразилии [106]. Печи второго поколения экономичнее своих предшественников. Эффективность потребления топлива возрастает за счет оптимизации конструкции новых печей. Конструкции современных печей устроены так, что внутри корпуса происходит максимальное перемешивание твердых сыпучих материалов с газообразным теплоносителем, и как следствие, КПД теплообмена внутри печи возрастает. Также печи могут быть оснащены рекуперативными устройствами, передающими тепло от выхлопных газов к сырью до его загрузки в печь для осуществления предварительного нагрева [4].

Производительность современных вращающихся печей варьируется от 60 000 до более чем 200 000 т товарного кокса в год [7]. Обобщенные сравнительные характеристики различных печей первого и второго поколения представлены в таблице 1.4 [122].

Таблица 1.4 - Сравнительная характеристика вращающихся печей 1 и 2 поколения

Поколение печи	Первое поколение	Второе поколение
Производительность, млн тонн в год	150	350
Усредненный размер, м	3x53	4,5x78
(L/D)	18,4	18

Продолжение таблицы 1.4

Унос частиц в средний, кг/час	2000	3400
Расход энергии, ГДж/час	161	58
Скорость газа внутри, м/с	19,6	12,9
Вращение печи, об/мин	50	50
Температура на выходе из печи, °С	1000	996

Из характеристик печей видно, что отличительной особенностью данного вида печей является большое значение отношения длины корпуса печи к его диаметру. По всей длине корпуса печи наблюдаются специфичные температурные режимы. Например, целесообразность прокалики петкокса в барабанной печи объясняется тем, что таким образом реализуется сразу две основные задачи, включающие в себя удаление остаточных летучих веществ и водородсодержащего газа из «зеленого» кокса и повышение его зернистости, что происходит в ходе перекристаллизации гранул «зеленого» кокса по ходу прогрева материала во внутривспечном пространстве [106].

К сырому коксу, используемому в технологической цепочке производства углеродистых материалов, предъявляются жесткие требования по его химическому составу и зольности. Количество примесей не может превышать установленный отраслевым стандартом уровень [133]. Для того чтобы сырой кокс качественно изменился, преобразилась его морфология и химический состав так, чтобы стал соответствовать всем физико-химическим свойствам, присущим продукту, используемому для производства электродов, требуется особым образом воздействовать на гранулы материала, создавая благоприятные условия для равномерного протекания процесса прокаливания. Как было показано на рисунке 1.3, если на печи установить устройство подачи «третичного» воздуха (стандартная конструкция трубчатой печи не предусматривает наличие такого устройства), на центральном участке печи будет наблюдаться интенсификация процесса выжигания находящихся в зеленом коксе летучих веществ. Кокс, движущейся на данном участке печи, находится в наилучших условиях для обеспечения протекания процесса прокалики, где также может наблюдаться явление псевдооживления слоя прокаливаемого материала. Показатели эффективности процесса в условиях псевдооживленного слоя не уступают, а зачастую превышают показатели эффективности процесса прокалики на всех существующих установках, использующих альтернативные технологии прокалики [20, 123].

Псевдооживление – это гидромеханический процесс, при котором у твердых частиц зернистого материала в результате взаимодействия этих частиц с восходящим потоком газа (реже жидкости) начинают проявляться свойства, схожие со свойствами жидкого вещества. За счет энергии, получаемой от восходящего потока жидкости, твердые частицы становятся

подвижными относительно друг друга и находятся во взвешенном состоянии, подобно поверхности кипящей жидкости. Метод псевдооживления применяется для лучшего протекания химических и физических процессов, как например каталитические реакции или прокатка, сушка и кристаллизация мелкодисперсных материалов, в которых важным параметром теплопередачи является максимальный контакт между поверхностью частиц твердого материала и газовой средой, наглядным примером использования такого метода считаются газификаторы и печи кипящего слоя [31, 167].

Создание в системе «газ-твердое» условий для возникновения явления псевдооживления позволяет сократить время нагрева материала до требуемой температуры, а также снижает потребность в тепловой энергии. Коэффициент, отражающий эффективность теплообменного процесса между твердой и газовой фазой, в системе, где сыпучий материал псевдооживлен, возрастает в 10-15 раз, при прочих равных условиях, по сравнению с коэффициентом теплообмена в системе «газ-твердое», где слой сыпучего материала остается статически неподвижным или находится в объемном движении. Коэффициент теплообмена также напрямую зависит от размера гранул сыпучего материала. Чем меньше размер гранул материала, тем коэффициент теплообмена будет выше [27, 170].

Варьируя подачу теплотворных газов (основного топлива для осуществления процесса), воздуха в печь, скорость вращения печи и поддерживая гранулы кокса в псевдооживленном состоянии можно добиться некоторой интенсификации процесса прокатки. Получение максимального коэффициента эффективности внешнего теплообмена будет говорить о невозможности дальнейшей интенсификации процесса в созданных условиях [71].

Если в некоторых областях трубчатых печей технически возможно создать условия, в которых прокаливается материал будет находиться в состоянии подобном кипящему слою, то также будет необходимо установить специальное технологическое оборудование, которое будет способствовать полному дожиганию летучих веществ. Обычно в качестве такого оборудования применяются встраиваемые вентиляторы с воздуховодами, обеспечивающие дополнительную подачу воздуха или рекуператоры. Также, помимо устройств подачи воздуха, совместно с трубчатой печью в технологической цепочке прокаливания могут быть предусмотрены форсажные камеры и котлы-утилизаторы. Такие меры должны способствовать полному дожиганию летучих веществ, содержащихся в дымовых газах, что было продемонстрировано на технологической схеме на рисунке 1.3 [26].

Для обеспечения лучшего контакта сыпучего материала с теплоносителем на внутренней поверхности печи могут быть установлены захватывающие устройства-продольные пороги, подъемники, пересыпающие материал, или внутренняя поверхность вращающейся печи может быть выполнена так, чтобы материал, перед тем как пересыпаться и перемешаться, некоторое

время был дополнительно удержан на определенной точке в поперечном сечении печи (рисунок 1.4) [5].

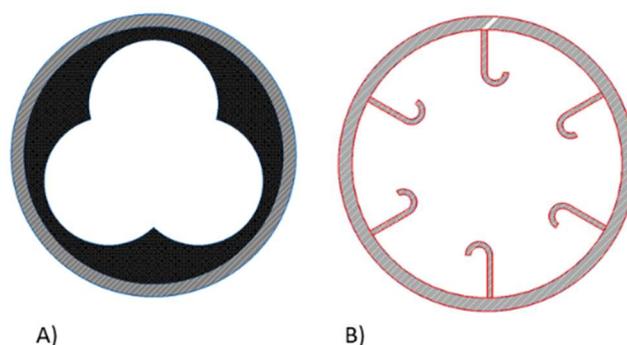


Рисунок 1.4 - Примеры модифицированных исполнений корпуса вращающихся печей: а) с модифицированной геометрией; б) со встроенными захватывающими устройствами

Использование дополнительных конструкций не только повышает эффективность прокалки, но также позволяет сберечь дополнительную энергию. В таблице 1.5 представлены некоторые обобщенные сравнительные характеристики, отражающие эффект от использования внутренних подъемно-удерживающих приспособлений и модифицированной геометрии корпуса на нескольких примерах.

Таблица 1.5 - Сравнительные характеристики печей с модификациями корпуса и без них [106]

Характеристика	До модификации корпуса внутренней геометрии	После модификации внутренней геометрии
Печь с габаритными размерами 3.5x75 метров, с 3 рядами подъемников и 3 дамбами		
Потребление энергии, кВт·час	820	585
Температура на выходе из печи, °С	650	390
Скорость вращения, об/мин.	1,6	2,7
Печь с габаритными размерами 3.3x55 метров, с 3 рядами подъемников и 1 дамбой		
Потребление энергии, кВт·час	730	660
Температура на выходе из печи, °С	565	455
Скорость вращения, об/мин.	1,75	2,3

По причине того, что каждый технологический процесс уникален (обжиг клинкера, прокалка кокса и т.д.), а качество обрабатываемого сырья зачастую непостоянно, поскольку поставляется из разных источников, отсутствует возможность получить четкий коэффициент эффективности применения того или иного вида вспомогательных конструкций и устройств. Тем не менее, из таблицы 1.5 видно, что оборудование дополнительными приспособлениями внутреннего пространства печи повышает эффективность процесса [18, 60, 106].

Поскольку объем заполнения внутреннего пространства печей данного типа мал, корпус реактора обычно имеет цилиндрическую форму и располагается под небольшим углом ко горизонту, дисперсия обрабатываемого материала происходит в двух направлениях и характеризуются осевым и радиальным коэффициентами смешивания. Осевая дисперсия происходит в результате естественного перемешивания гранул в процессе транспортировки материала от входа в цилиндрический барабан до выхода из него. Радиальная дисперсия имеет большую значимость для лучшего протекания теплообмена и описывается совокупностью перемещений гранул в каждом поперечном сечении барабана. Перемешивание происходит в результате столкновения отдельных зерен материала во время их падения, вызванных вращением реактора. Обычно, с увеличением скорости вращения барабана, перемешивание также происходит интенсивнее. Скорость вращения печи оказывает огромное влияние на теплообменные процессы внутри печи [77, 81].

Одним из важных недостатков, присущим всем процессам, которые проходят во вращающихся печах, является истирание материала и повышенное пылеобразование. Причиной этих процессов является трение, возникающее между частицами сыпучего материала во время их движения. Полностью исключить истирание материалов не представляется возможным исходя из уровня техники. Минимизировать пылеобразование можно путем поиска оптимального скоростного режима, когда подвижность гранул будет оптимальной или изменяя технологию подготовки сыпучего материала (изменить размер гранул) [98].

Для процесса прокалки кокса предпочтительными являются небольшие частоты вращения корпуса печи, соответствующие режимам скольжения и сползания (рисунок 1.5). Для нормального протекания процесса материал должен быть рассыпан равномерно, чтобы процент заполнения внутреннего барабана составлял 7-10%, в редких случаях 15% от максимально возможного. При скольжении основная масса материала на кровати скользит по внутренней поверхности печи. В режиме сползания, в связи с увеличением частоты вращения, верхняя часть слоя скользящего материала становится неустойчивой и перегружается вниз по образующемуся склону [69].

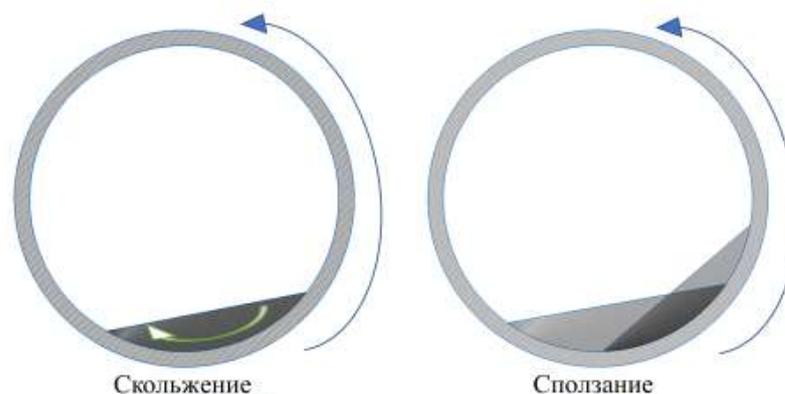


Рисунок 1.5 - Режимы движения материала в поперечном сечении

1.3 Обоснование основных технологических параметров процесса прокаливания нефтяного кокса в трубчатой вращающейся печи

При нормальных условиях зеленый кокс обладает низкой реакционной способностью, но, согласно технологии до того, как зеленый кокс станет пригодным для производства промышленных углеродов, его необходимо прокалить. Наиважнейшими характеристиками прокаленного нефтяного кокса являются его низкое удельное электрическое сопротивление, высокая теплопроводность и небольшой коэффициент термического расширения, что делает его одним из наилучших материалов для производства углеграфитовых электродов для нужд металлургической промышленности. В первую очередь, вышеупомянутые характеристики у кокса начинают качественно проявляться после его высокотемпературной обработки [58].

В общем случае, термическая или тепловая обработка – это вид обработки материалов (чаще металлов) путем направленного воздействия на них высокими температурами, в результате которого у обрабатываемого материала начинают проявляться новые свойства, меняется и упорядочивается структура кристаллической решетки. Одним из наиболее распространенных способов такой обработки является прокатка [19].

Прокатка кокса – сложный и продолжительный по времени эндотермический процесс, способ обработки углеродного сырья или материалов посредством направленного термического воздействия, в результате которого происходит его стабилизация. Например, у углеграфитовых материалов, прошедшего термообработку посредством прокатки снижается пористость и увеличивается плотность, а также изменяется химический состав и набор физических свойств [97].

В мировой практике чаще всего процедуру прокаливания кокса проводят во вращающейся печи или печи шахтного типа. При прокаливании во вращающейся печи налаживается процесс непрерывной загрузки сырого коксового сырья в печной барабан. Прокатка нефтяных коксов, как правило, проводится при температурах от 1100–1800°C (в зависимости от конечной цели получить тот или иной сорт продукции на основе кокса). Температура обработки нефтяного кокса с большей долей вероятности характеризует структуру, характер и классификацию конечных продуктов [96].

Температура шихты внутри трубчатой вращающейся печи плавно варьируется по всей ее длине, достигая максимальных целевых значений в зоне прокаливания. При температуре 1100–1450°C происходит увеличение размера кристаллитов до 2,5-3,5 нм из-за растрескивания боковых цепей. В то же время первоначальное содержание водород содержащих летучих, составляющее приблизительно 3,5 мас. %, снижается до уровня менее 0,1 % масс. При более высоких температурах 1600–3000°C, (в условиях графитизации) хорошие (упорядоченные, сориентированные) кристаллизованные формы нефтяного кокса превращаются в графит [62].

Чтобы кокс успел полностью качественно преобразиться, прогрев происходит постепенно, в таких жестких условиях его выдерживают в течении некоторого времени (обычно время пребывания кокса в печи составляет от 1 до 3 часов). Из печи кокс выгружается, предварительно охлажденным до температуры 800–1100°C, или продолжают процесс постепенного охлаждения (тушения) в специализированных камерах для предотвращения самовозгорания продукта [89].

Ранее, было оказано особое внимание условию эффективного теплообмена – постоянное перемешивание материала, нефтяной кокс не исключение. Кроме того, перемешивание позволяет избегать спекания гранул материала, что несомненно, также считается важным технологическим условием. Без соответствующих мероприятий степень прокаливания гранул кокса была бы различной и качество полученного продукта не соответствовало бы требуемым стандартам [61].

Процесс передачи энергии от теплоносителя к гранулам сыпучего материала в условиях вращающейся печи может происходить несколькими способами, а также напрямую и косвенно. Как показано на рисунке 1.6, тепло в системе «газ-твердое» в созданных условиях передается четырьмя способами. Непосредственно прямая передача тепла от газа к твердым частицам материала (4). Если горячий газ нагревает поверхность твердых тел, то дальше тепло распространяется косвенно за счет внутренней теплопроводности материала в рамках отдельных гранул (1). При непосредственном контакте и столкновении частиц тепло передается от более нагретых гранул к менее нагретым (2). Если гранулы удалены друг от друга – тепло распространяется между гранулами посредством излучения (3) [70].

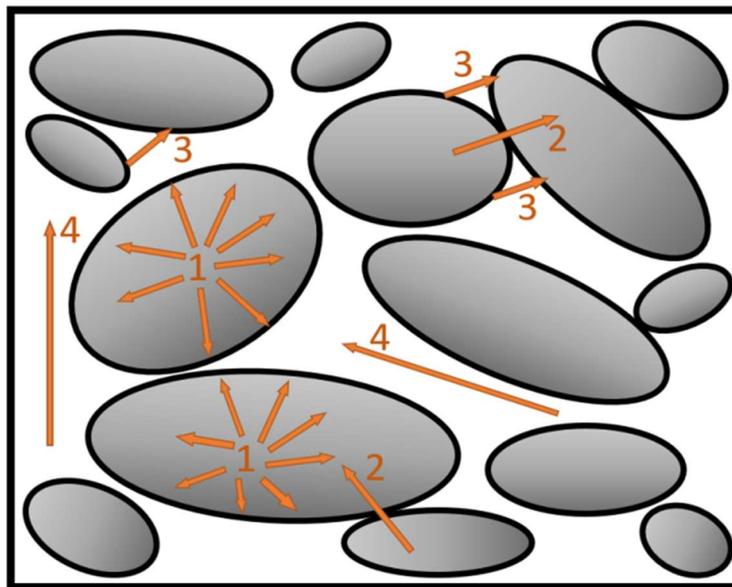


Рисунок 1.6 - Осуществление теплообмена внутри вращающейся печи

В результате прокалики изменяются не только физико-химические свойства кокса, но и выжигаются все летучие и вредные остаточные примеси. Помимо проявления свойств

электропроводности от качества прокалики будет зависеть долговечность и термоустойчивость и другие эксплуатационные свойства электродных материалов, произведенных из обожженного кокса [169].

Температурное поле – это совокупность значений температуры во всех точках рассматриваемого пространства в текущий момент времени. Основным показателем качества прокалики гранул материала является равномерность и однородность распределения их температурных полей по всему объему этих гранул и пространству между ними [38].

Поскольку зеленый кокс поступает на заводы от различных поставщиков, у которых он может быть получен из различного по химическому составу сырья, его образцы будут сильно отличаться друг от друга по количественному и качественному составу примесей, а также микроструктурой коксового зерна. В связи с этим не существует универсального оптимального алгоритма процесса прокаливании гранул кокса. Сырой кокс неупорядоченной структуры (изотропный) требует прокалки при больших температурах, чем кокс упорядоченной структуры (анизотропный), а кокс с высоким содержанием летучих веществ необходимо нагревать медленнее, чем остальные сорта этого материала. Поиск решения задачи по оптимальному прокаливанию нефтяного кокса является одним из приоритетных направлений исследований в нефтепереработке и металлургии [110].

1.4 Материальный и энергетический баланс установки прокаливании нефтяного кокса

Почти в каждом отдельном случае переработки используют сырье с различными характеристиками, а также при производстве конечного продукта могут руководствоваться различными стандартами качества, предъявляемыми к конечной продукции. Во время пусконаладочных работ или в процессе эксплуатации печи технологи стараются найти такой режим, при котором содержание влаги, летучих веществ и прочих нежелательных примесей в обожженном коксе было минимальным, а прокаливании происходило равномерно во всем объеме насыпного слоя, находят оптимальную высоту этого слоя. Для этого необходимо обеспечить хорошую грануляцию прокаливаемого материала. Подобрать теоретически оптимальный режим работы, где будет соблюден массовый и энергетический балансы процесса, можно рассчитать теоретически возможную производительность трубчатой печи. На практике методика расчета производительности трубчатой печи выглядит несколько иначе [39, 110].

Для того чтобы обеспечить непрерывную работу вращающейся печи за контрольный промежуток времени (обычно год), необходимо учитывать следующие факторы [15, 33]:

1. Норма переработки сырого нефтяного кокса;
2. Норма производства обожженного кокса;

3. Чистое время эксплуатации вращающейся печи;
4. Норма расхода греющего агента (твердое, жидкое или газообразное топливо) обеспечивающего энергетический баланс процесса прокаливания;
5. Температура греющего агента;
6. Процентная доля регенерированного углерода;
7. Скорость улавливания и назначение применения образующейся по ходу процесса коксовой пыли (зависит от особенностей строения печи, используемого вспомогательного оборудования и организации комплекса прокаливания);
8. Процентная доля выжигаемых из сырого кокса летучих веществ в сравнении с их исходным количеством (обычно варьируется от 30% до 70%).

На практике чистая масса зеленого кокса (без учета содержащихся в нем примесей и образующейся пыли), поступающего в печь, незначительно отличается от массы выходящего из установки товарного продукта. Зачастую, помимо описанных ранее сопутствующих массовых потерь, это может быть связано с несоответствием заявленных характеристик кокса, его реальным характеристикам, как, например, влажность. Незначительная часть продукта теряется в процессе выгрузки и загрузки из одного агрегата в другой [33].

При подсчете времени работы печи во внимание должен быть взят тот факт, что каждая конструктивная группа печей характеризуется своим временем простоя. Учет фактического времени активной работы печи имеет важное значение при проектировании печи, так как оказывает влияние на прочностной расчет. Основываясь на статистике, в мировой практике усредненным годовым временем простоя вращающихся печей принято считать 10-15% [86].

Оценка производительности вращающихся печей прокалики нефтяного кокса может быть произведена двумя способами: по входной или выходной мощностям. Для печей, установленных на НПЗ, где кокс является продуктом какого-либо процесса нефтепереработки, производительность принято считать по валовому количеству производимого зеленого нефтяного кокса год. Для печей, установленных на заводах-потребителях зеленого кокса, производительность рассчитывается из фактического объема производимого обожженного нефтяного кокса, откуда математически вычисляется точное количество сырого нефтяного кокса, необходимого для обеспечения заданной производительности [7].

Для расчета теоретической мощности трубчатой вращающейся печи необходимо знать некоторые ее физические параметры, такие как длина и диаметр печи, а также ее скорость вращения и угол наклона к горизонту, тип и объем потребляемого топлива, и необходимое количество кислорода для протекания реакции. Для более точной оценки необходимо учитывать в расчете наличие или отсутствие дополнительного технологического оборудования: форсажных камер, рекуператоров, различных теплообменников и так далее. На сегодняшний день, лучшим

способом для проведения таких теоретических расчетов и определения производительности, материальных потоков веществ, участвующих в процессе является, специализированное программное обеспечение, такое как ASPEN Plus, PROII, ANSYS и их аналоги, способное выполнять аналогичные расчеты [103].

Для успешного протекания процесса прокаливания кокса недостаточно знать только массовый баланс основной и сопутствующих реакций. Поскольку структурные и качественные изменения внутри гранул кокса происходят лишь при определенном температурном режиме, соблюдение энергетического баланса реакции крайне важно [152].

1.5 Обоснование требований к химическому составу сырого кокса в связке с качественными характеристиками углеграфитовой продукции

Основным продуктом замедленного коксования является сырой кокс, который принято называть «зеленым» нефтяным коксом. Параметры процесса коксования, состав и происхождение исходного сырья, используемого в процессе коксования, напрямую влияет на качество производимого кокса. Качество кокса для производства углерода зависит от качества сырья и параметров процесса коксования. Так из ароматического сырья, чаще производят игольчатый (анизотропный) кокс, в то время как кокс, получаемый в результате вакуумной перегонки нефти, чаще характеризуется как изотропный и в большинстве случаев используется как топливо. Количество металла и серы в исходном сырье и производимом из него коксе также оказывает влияние на область применения конечного продукта [100].

Нефтяные остатки с низким содержанием серы и металлических примесей преимущественно используются для производства анодных масс для алюминиевой промышленности и углеграфитовых электродов для руднотермических печей, поэтому основные объемы таких сортов кокса используются в больших количествах именно для этой цели. Сырье такого качества редко подвергается модификации перед использованием в коксохимическом производстве [136].

К качеству сырья для коксования, используемого для производства анизотропного кокса предъявляется особое внимание. Хорошим сырьем для производства кокса с анизотропной структурой относят ароматические регенеративные потоки с очень низким содержанием асфальтенов, в том числе декантированные масла, полученные в результате термического, каталитического крекинга, а также пиролизные смолы из паровых крекинг-установок. Особое внимание при производстве электродного кокса уделяется низкому содержанию золы в сырье для коксования. В большинстве случаев это сырье подвергается предварительному обеззоливанию [124].

К углеродному материалу на основе нефтяного кокса, используемому как один из компонентов для приготовления электродной массы, предъявляют определенные качественные требования. В первую очередь, это максимально высокое содержание углерода и максимально низкое содержание различных примесей и влаги [119]. Высокое содержание летучих веществ, наличие серы и тяжелых металлов и золы в прокаленном коксе оказывает негативное влияние на электропроводность и повышает внутреннее сопротивление, теплопроводность и коэффициент термического расширения материала. Зола считается недопустимой примесью в коксе, поскольку влияет на механическую стойкость электрода, а также его электропроводимость. Присутствие летучих веществ в коксе влияет на его пористость, а продукция, производимая из пористого материала, обладает меньшей износостойкостью и механической прочностью. Кокс с высоким содержанием летучих веществ не может быть использован для производства углеграфитовых электродов. В сыром коксе содержание летучих компонентов колеблется от 6 до 20% в зависимости от вида используемого для его производства сырья. Примерный состав летучих веществ, содержащихся в сыром коксе следующий: порядка 4/5 составляют остаточные олефины (этилен, пропилен), парафины (метан, этан, пропан) и водородсодержащий газ; до 2-х % составляют CO и CO₂, и в незначительных количествах содержится O₂ и N₂. Поскольку прокаливание процесс эндотермический, выделяющиеся при прокालке летучие вещества могут быть полезны, выполняя роль дополнительного источника энергии, образуемой при их сгорании. После первичной прокочки содержание летучих веществ обычно снижается до 30 - 40 % от их первоначального количества [133, 134].

Сера по праву является одной из наиболее вредных примесей в любом материале, будь то металлический сплав, топливо и т.д. Производители получаемой из петкокса углеграфитовой продукции также имеют жесткие требования к содержанию серы в прокаленном коксе. Поскольку сера в различных количествах содержится в сырой нефти, некоторая ее часть попадает в процессе переработки в нефтяной кокс. Высокое содержание серы также является причиной уменьшения механической прочности электродов, их растрескиванию в ходе производства и эксплуатации. Механическая прочность одна из важнейших характеристик. Стоит отметить тот факт, что в металлургических процессах сера в электродах также является причиной активного коррозионного разрушения токопроводящих штырей и газосборных кожухов [114].

Сера, как и прочие летучие вещества, должна выжигаться в ходе процесса прокочки. Отсутствие серы в коксе положительно влияет на его физические характеристики. Кроме того, если соединения серы, попадают в атмосферу, то они оказывают резко негативное на экологическую обстановку. В связи с этим, и в мире, и в России, в частности, существуют стандарты, отражающие предельно допустимые концентрации (ПДК) содержания вредных

веществ в дымовых газах, отходах производства или чистоты различной углеродсодержащей продукции для сохранения благоприятной экологической обстановки [90].

Помимо летучих веществ и серы из нефтяных остатков в кокс также в полном объеме переходят содержащиеся металлы (V, Ni, Fe, Na, Ca, Co, Mo, Ti и т.д.). Металлы, попадая в производимые из прокаленного кокса электроды, могут оказывать негативное влияние на их физическо-химические свойства и/или свойства и характеристики продукции, произведенной с использованием этих электродов, поэтому не допускается слишком большой процент содержания металлов в сырье, задействованном в соответствующем производстве. Металлы также влияют на реакционную способность углерода. Не все металлы попадают в кокс непосредственно из сырой нефти. Например, железо может попадать в сырую нефть в результате коррозионного износа аппаратуры и трубопроводов [125].

По всем стандартам качества, реакционная способность кокса, используемого для производства электродных материалов, должна быть низкой, в противном случае расход углерода при электролизе или в карботермических процессах возрастает и срок службы электродов уменьшается. Наличие натрия, кальция и содержащих эти щелочные металлы соединения в коксе повышает его реакционную способность в присутствии CO_2 [163].

Ванадий выступает в качестве катализатора реакции между углеродом и кислородом. Кроме того, этот металл обладает еще одним очень важным пагубным свойством. Если ванадий может понижать электропроводность расплава, в который он попадает, значительно уменьшается коэффициент выхода по току [128].

Несмотря на негативное влияние, оказываемое серой на качество коксового сырья, присутствие крайне малого количества серы в прокаленном коксе может оказывать положительный эффект на его качество, в сравнении с полностью очищенным от серы в ходе прокаливания коксом. Сера, выступает в качестве ингибитора в ряде химических реакций, имеющих место в металлургии. Так, сера эффективно нейтрализует эффект присутствия в коксе примесей натрия и кальция [160].

1.6 Особенности кинетики процесса прокаливания нефтяного кокса с различными физико-химическими свойствами в системе трубчатой вращающейся печи

Основная задача процедуры прокаливания - качественное улучшение физико-химических характеристик нефтяного кокса, таких как плотность, химический состав и структура коксового зерна. Поставленная задача напрямую зависит от кинетической характеристики процесса прокаливания кокса. Строение молекул «зеленого» нефтяного кокса сложное и неоднородное, необработанный должным образом материал содержит в себе различные остаточные включения

других продуктов нефтепереработки. Под действием температуры, давления и других факторов эти продукты могут превратиться в другие вещества или просто сгореть. Условия протекания реакции горения и необходимая энергия активации для протекания прочих химических процессов (например реструктуризации молекул) уникальна для каждого отдельного вещества [96].

Химическая кинетика – характеристика вещества, описывающая происходящие в молекулах этого вещества процессы, приводящие к превращению одних веществ в другие. Процесс превращения может происходить как в одну, так и нескольких стадий. Реакция необязательно приводит к появлению нового вещества. Например, это может быть физическое превращение, вызванное диффузией молекул. Диффузия, приводит к реструктуризации зерна, с последующим образованием новой кристаллической решетки. В результате, этих операций у вещества могут проявляться новые свойства. Когда для протекания химической реакции необходимо обеспечить особые условия, например обеспечить источник дополнительной энергии, химическая кинетика напрямую связана с физической кинетикой [155].

Физическая кинетика – теория, изучающая процессы переноса энергии в неравновесных системах. Главная особенность теории заключается в том, что химический состав и структура молекул вещества, принимающего или проводящего энергию, остаются неизменными [153].

Изучение механизмов химических превращений веществ, в зависимости от тех или иных воздействий, оказываемых на систему, где эти вещества находятся, и есть предмет изучения химической кинетики. Для того чтобы описать систему, необходимо решить прямую задачу: определить роль всех участников реакции при известных константах скоростей превращений и заданной схеме реакции, в зависимости от времени протекания реакции, температуры и других управляющих воздействий [42].

Считается, что сырой кокс может быть структурирован как пространственный полимер, упорядоченный в двумерной плоскости конденсированных ароматических колец. В полимере эти кольца связаны боковыми неупорядоченными углеродными цепочками. При нагреве, в системе появляется избыточная энергия, которая позволяет коксу переструктурироваться и перейти в более устойчивое состояние двумерной и трехмерной упорядоченности. В результате таких тепловых воздействий двумерные структуры образуют «многослойный пирог». Молекулы деструкции отводятся как летучие вещества [34].

Нефтяной кокс различной природы обычно имеет различную истинную и насыпную плотность. Так, усредненная плотность прокаленного игольчатого кокса составляет $2,11 \text{ г/см}^3$, прокаленного кокса губчатой структуры - $2,06 \text{ г/см}^3$. Плотность зеленого кокса существенно ниже - $1,4 \text{ г/см}^3$. Для того чтобы довести кокс до состояния, в котором его плотность будет близка к оптимальной, его необходимо поместить в систему вращающейся печи. Качество прокаленного кокса зависит от кинетики процесса прокаливания. Качество прокаленного кокса можно описать

при помощи следующих его характеристик: реальная плотность, кажущаяся плотность, пористость, кристалличность и других. Основным фактором, оказывающим влияние на вышеуказанные характеристики кокса, является содержание в нем летучих веществ. Обычно, с увеличением длины печи содержание летучих веществ в целевом продукте уменьшается. Это объясняется тем, что, эффективность преобразований сырья в конечный продукт, зависит от скорости и температуры нагрева, а также время выдержки кокса в этой системе [82].

Истинный объем углеродного материала — это полный объем кокса в частице, исключая закрытые и открытые поры. Кажущийся объем — объем частицы, который помимо объема кокса, также учитывает объем открытых пор, принадлежащих частице вещества. Открытыми порами принято называть полости или каналы размером более 3,2 нм (32 Å) с выходом на внешнюю поверхность частицы. Все остальные поры, с каналами и полостями меньших размеров, принято считать закрытыми. Отсюда следует, что реальная плотность — это отношение массы частицы кокса, к ее реальному объему. Также существует понятие кажущейся плотности. От реальной, кажущаяся плотность отличается тем, что для ее определения, масса частицы делится на нее кажущийся объем [55].

Качество кокса определяется его функцией термической обработки, т.е. длиной кристаллита кокса L_c . Чем длина кристаллитов L_c больше, тем кокс считается качественнее. На рисунке 1.7 представлена зависимость, отражающая изменение длины кристаллов кокса, в зависимости от температуры прокалики от 100 до 1200°C [43, 165].

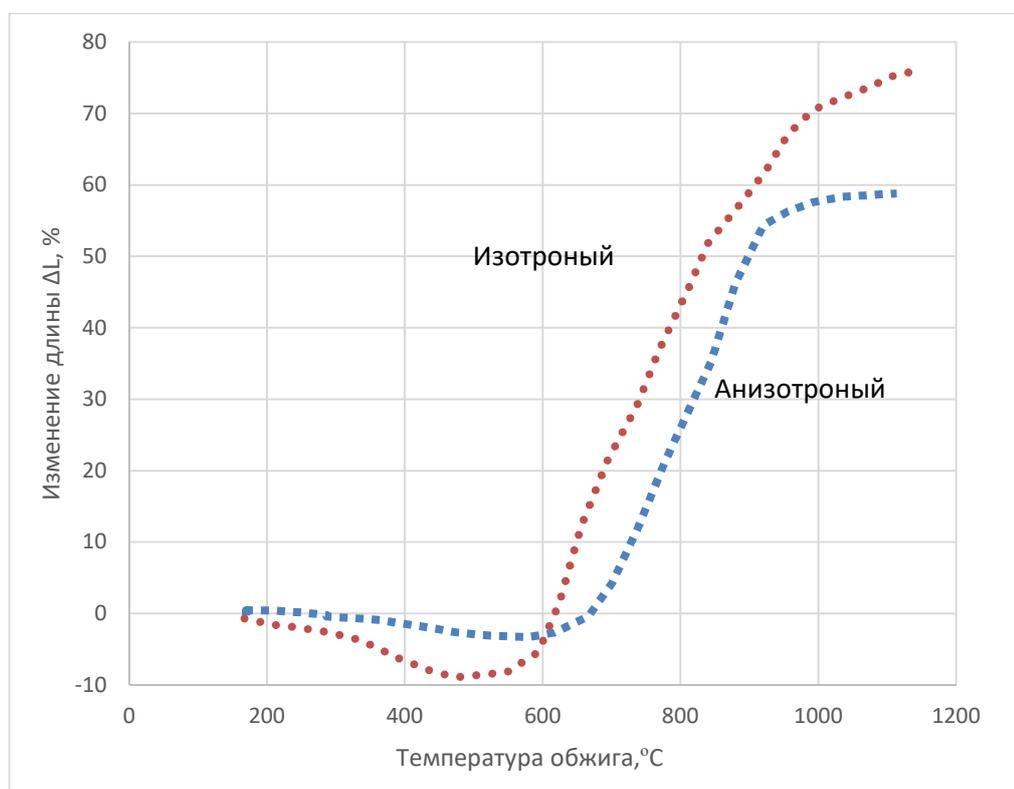


Рисунок 1.7 - Изменение длины кристаллов кокса в процессе прокалики (Синяя – анизотропный; Оранжевая – Изоотропный)

Кинетические кривые, отражающие рост кристаллов вещества в ходе его фазового перехода в процессе термообработки, описываются уравнением Аврами [126] по формуле (1.1):

$$\Delta H = \int_{T_2}^{T_1} C_p dt, \quad (1.1)$$

где ΔH – затраченное тепло;

$T_{1,2}$ - начальная и конечная температура;

C_p – удельная плотность.

Кривые роста кристаллов кокса в ходе прокаливания подчиняются тому же нуклеационному механизму, описанному в уравнении Аврами, тогда для процесса прокалики кокса, уравнение примет следующий вид (формула 1.2) [168]:

$$\Delta H = \frac{H^2 - H^1}{\rho_2 - \rho_1} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{d}{dt} (\rho(T)) dT, \quad (1.2)$$

где H^1 и H^2 тепловая функция кокса и графита соответственно;

$T_{1,2}$ – начальная и конечная температура кокса;

$\rho_{1,2}$ плотности кокса и графита;

$\rho(T)$ – эмпирическая корреляция между плотностью и температурой.

Кинетику процедуры прокаливания нефтяного кокса в значительной степени определяют скорость нагрева, температура нагрева и время выдержки материала в агрегате прокалики (рисунок 1.8).

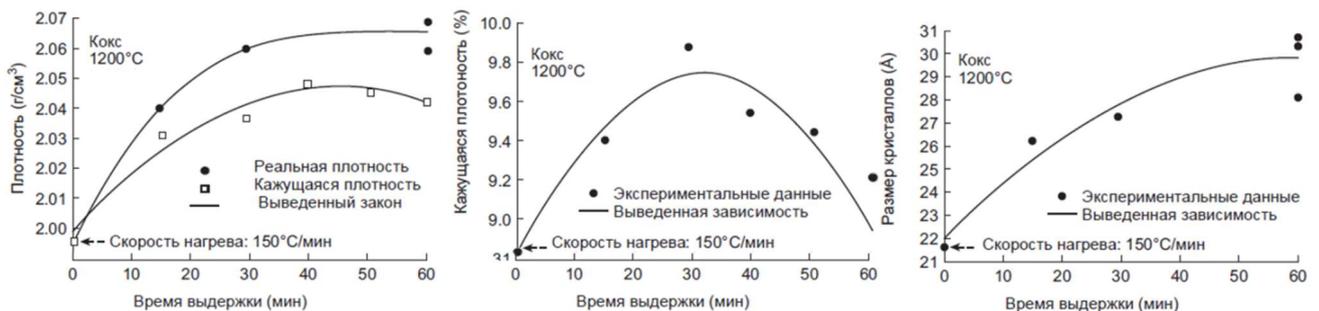


Рисунок 1.8 - Влияние времени выдержки на свойства кокса [154]

Зависимости плотности, пористости и размера кристаллов прокаленного кокса от температуры, времени выдержки или скорости нагрева можно выразить через формулу (1.3) при помощи полинома третьей степени [168]:

$$Y = a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3, \quad (1.3)$$

Согласно исследованиям Sood R.R., Stokes D.M., Clark R. и Kocaefe D., Charette A., Castonguay L. увеличение максимальной температуры прокалики приводит к увеличению кажущихся и реальных плотностей, пористости и размеров кристаллов. С увеличением скорости

нагрева размер кристаллов и реальная плотность уменьшаются, а кажущаяся плотность незначительно возрастает. При условии, что в системе найдены оптимальные температура и скорость нагрева, то размер кристаллов и реальная плотность кокса будут возрастать с увеличением времени прокалики. Изменение характеристик, кажущихся плотности и пористости носит пиковый характер, с течением времени возрастая до максимума и затем снижаясь [154].

Температурные профили печи отражают процессы и изменения, происходящие с коксом внутри вращающейся печи в ходе прокаливания. На рисунке 1.9 представлен вариант профиля температур для трубчатой вращающейся печи с прямоточной подачей шихты и газа [23]. В связи с особенностями конструкции трубчатых печей, режимом их работы (поток/противоток) и процентным содержанием влаги и чистоты сырого кокса, профили температур печей могут отличаться друг от друга. Главная общая черта, что процесс на большей части длины печи идет равномерно т.е. без резких колебаний температур.

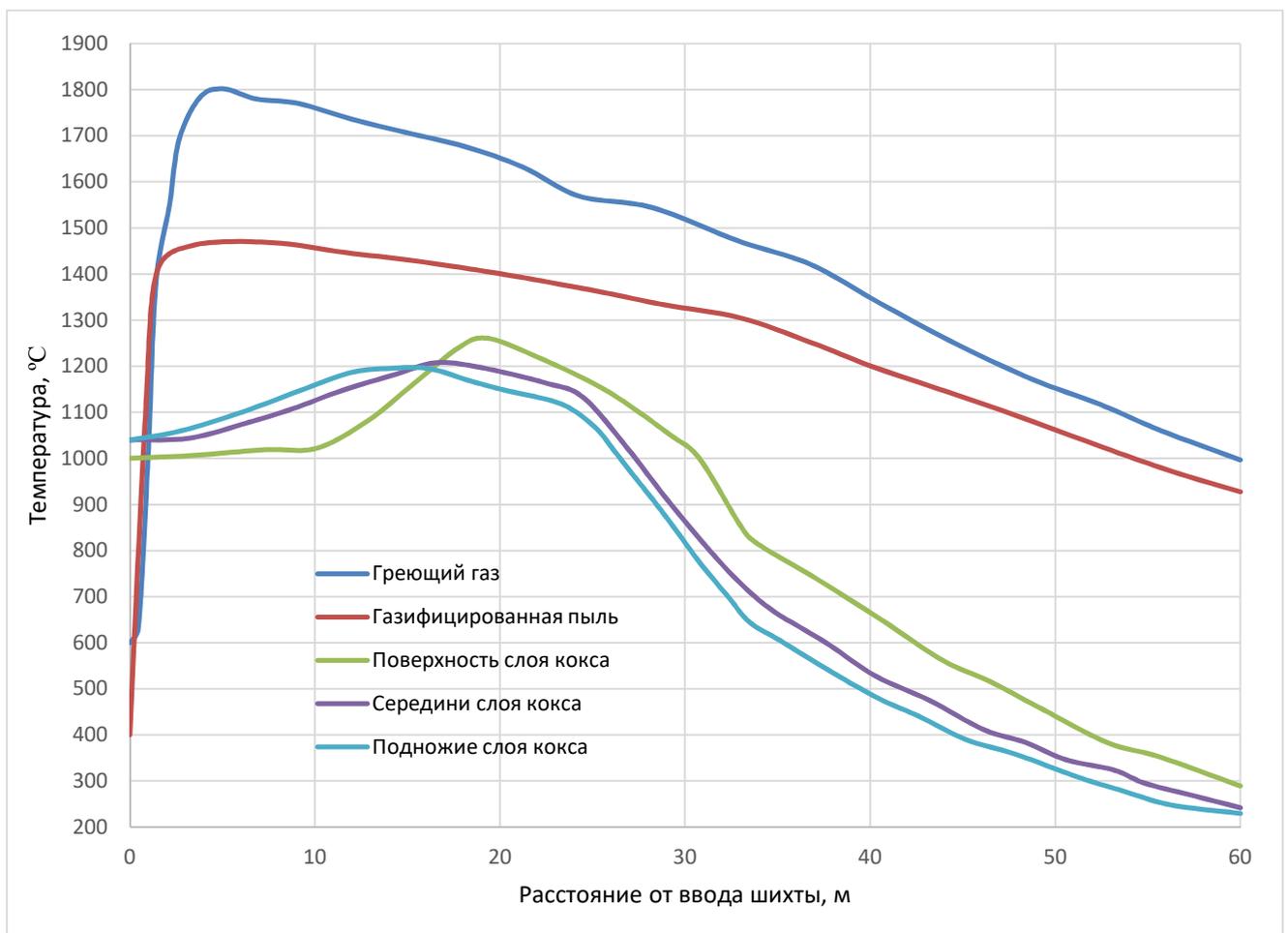


Рисунок 1.9 - Пример профиля температур для газа и коксовой шихты по длине печи

Печи различных конструкций по-разному энергозависимы, потребляют разное количество топливного газа. На вопрос о том, сколько подавать топливного газа и где организовать подачу воздуха, для интенсификации выжигания летучих веществ и прочих примесей можно получить ответ из температурных профилей печей. Эти знания позволяют в значительной степени улучшить и оптимизировать процесс прокалики кокса [108].

На рисунке 1.10 отражено обобщенное примерное распределение летучих веществ и примесей в коксе по всей длине печи.

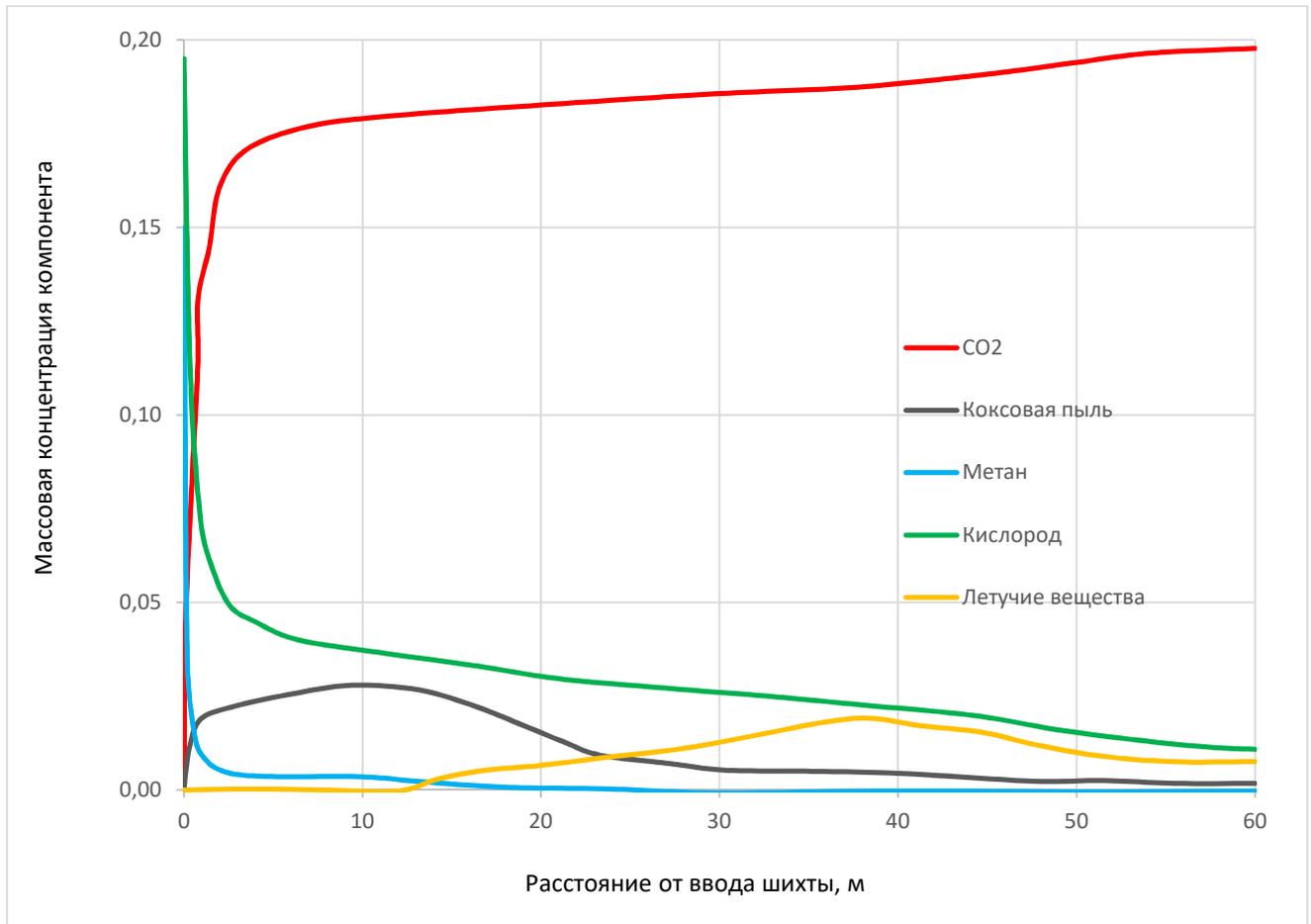


Рисунок 1.10 - Пример распределение содержания количества примесей в коксе по длине печи

1.7 Проблемы производства угляграфитовой массы для производства электродов металлургических печей

С момента появлением стабильных электрических сетей электроэнергия стала использоваться для производства тепла и электрохимических промышленных процессов. Первый в мире электролизный завод был введен в эксплуатацию в 1906 году в Ремшайде (Германия). В качестве первых электродов использовались угольные электроды, где в качестве наполнителя использовался антрацит с сажей, а диаметр этих электродов был небольшим. В 1920-х годах вместе с развитием технологии стали распространяться графитизированные электроды. Если в 1950-х годах мировое производство стали составляло порядка 20 млн тонн в год, то в 1970-х этот показатель превысил значение в 100 тонн ежегодно. С ростом спроса на сталь возрастал и спрос на качественную электродную продукцию. В качестве сырья для производства электродов в тот период зачастую использовался пековый кокс, получаемый при камерном коксовании. Технология производства кокса с анизотропной структурой кокса - особого высококачественного сорта кокса, получаемого на НПЗ путем замедленного коксования,

была разработана позднее, в 1960-х годах, и реализована в промышленных масштабах лишь в 1970-х годах, что стало импульсом к качественному аспекту технологии производства графитовых электродов [117].

Традиционными углеродными материалами, являются:

- Графитированные электроды для плавки стального лома;
- Углеродные электроды для производства алюминия, магния;
- Катоды для электролиза алюминия;
- Футеровка для доменных печей;
- Мелкозернистый графит для производства кремния.

Самым большим недостатком в технологии выплавки металлов являются дорогостоящие перерывы по замене электродных стержней, вызванные потерями графита в результате его постоянного выгорания. В этой связи, усилия производителей углеродной продукции, в том числе производителей графитовых электродов направлены на минимизацию этих потерь путем использования лучшего исходного сырья, с лучшими физико-химическими свойствами, а также усовершенствования технологии их изготовления. Хотя первые углеродные электроды поступили в производство около ста лет назад, полное понимание этого вопроса так и не было достигнуто [140].

Спрос на традиционную продукцию, получаемую из углерода и графита, будет расти и дальше, оставаясь основным бизнесом для углеродной промышленности. Несмотря на возраст этих продуктов, все еще есть место для научных исследований и инноваций. Экономический рост доводит ресурсы сырья до предела. Это относится и к производству углерода и графита. Природный графит находится в европейском списке дефицитного сырья. Электродный кокс хорошего качества стал дефицитным в связи с сильным ростом производства алюминия. Выход сырой нефти на рынок с региональными избыточными мощностями также может сократить доступность нефтяного электродного кокса в будущем [2].

Доступная материально-ресурсная база, а также схожесть физико-химических характеристик нефтяного кокса и коксующихся углей во многих аспектах сделала петкокк наиболее часто употребляемым сырьем, используемым в качестве твердого компонента углеродных изделий, основные объемы такого кокса производятся из остатков перегонки сырой нефти. Традиционно, основной промышленный интерес переработки сырой нефти направлен на максимизацию выхода легких нефтепродуктов. Одним из наиболее распространенных процессов является коксование. Переработка путем коксования позволяет достигнуть не только наибольшей степени конверсии легких фракций, но также дает возможность перерабатывать тяжелое, сильно загрязненное сырье [1].

Наиболее распространенным сырьем для процесса коксования являются остатки от вакуумной перегонки нефти (гудроны). В зависимости от чистоты сырья коксования (зола, серы и других примесей), получаемый из него нефтяной кокс может быть использован в качестве топлива или материала для производства электродов [6].

Существует несколько технологий реализации процесса коксования: жидкое коксование, флексикокинг, замедленное коксование. Кокс, получаемый по технологии жидкого коксования, характеризуется высоким процентным содержанием золы и серы, поэтому не используется для производства графитовой продукции. Флексикокинг представляет собой комбинацию жидкостного коксования с коксовым газообразованием. Более 90% кокса, получаемого в процессе нефтепереработки, производится путем замедленного коксования. Если поток сырья для установок замедленного коксования богат высокомолекулярными асфальтенами, в результате процессов коксования получается непористый изотропный нефтяной кокс [127].

В зависимости от морфологии кокс классифицируют на изотропный, губчатый и анизотропный (игольчатый), что в свою очередь определяет область его применения. Так изотропный кокс используется в качестве топливный материала (изотропный), губчатый в качестве материала для производства анодов для производства алюминия, а кокс с анизотропной структурой для производства электродов для сталеплавильных и руднотермических печей. Не всегда удастся однозначно классифицировать тот или иной сорт кокса ввиду того, что морфологические переходы между этими сортами кокса не всегда очень резкие. Часто, внутри коксового барабана может присутствовать ряд включений в виде неоднородностей (один сорт кокса содержит включения другого сорта) [112].

Термическая обработка сырого кокса путем прокаливания необходима не только для того, чтобы свести к нулю количество не выделенных летучих веществ в сыром коксе. Зеленый необработанный кокс во время производства углеродного продукта подвергся бы сильной усадке после контакта с высокотемпературной средой. Так, например, электрод, результате прокаливания получил бы критические повреждения, несовместимые с его дальнейшей работоспособностью [137].

Помимо термической обработки в трубчатой печи, условий и природы происхождения сырья коксования, прямое влияние на качество электродной углеграфитовой массы непосредственно влияет режим прокаливания конкретного товарного кокса. В первую очередь он определяется скоростью нагрева сырого продукта, временем прокаливания, максимальной температурой в рабочей зоне, атмосферой в печи. Так, например, при градиенте температур, большем 800°C , оказывается серьезное влияние на пористость конечного продукта. Пористость кокса влияет на его плотность. По показателю реальной плотности можно судить о качестве кокса, в том числе судить о режиме прокаливания для конкретного образца (Таблица 1.6) [117].

Таблица 1.6 - Плотности и примеси в типовых сортах кокса

Характеристика	Нефтяной игольчатый кокс	Каменно- угольный игольчатый кокс	Нефтяной анодный кокс	Полу- изотропный кокс	Изотропный кокс
Коэффициент линейного теплового расширения КТРЛ, мкм/·°С	0.31	0.30	1.3	2.3	4.0
Реальная плотность, г/см ³	2.153	2.146	2.088	2.106	2.016
Насыпная плотность, г/см ³	0.78	0.75	0.77	0.89	0.96
Сера, %	0.42	0.26	1.00	0.28	0.32
Азот, %	0.2	0.53	0.84	0.77	0.88
Углеводороды, %	0.031	0.041	0.051	0.096	0.123
Зола, %	0.03	0.05	0.06	0.51	0.52

Поскольку в России, огромные производственные мощности ориентированы на металлургические компании, ведущими игроками рынка были сформулированы требования к материалу, качественно соответствующему потребностям производства. В таблице 1.7 представлены основные требования, предъявляемые к физическим свойствам и химическому составу петкокса. Данные требования соответствуют ТУ 0258-128-00148636-2003 (Кокс электродный для алюминиевой промышленности) для сырого кокса, а также требования, предъявляемые к прокаленному коксу ОК «РУСАЛ», как основного производителя алюминия на территории СНГ [83].

Таблица 1.7 - Качественные характеристики кокса для производства электродов

Наименование показателя	Нормы по ТУ (Сырой кокс)	Требование (Прокаленный кокс)
Массовая доля общей влаги, %	Не более 3,0	Не более 0,5
Зольность, %	Не более 0,6	Не более 0,5
Массовая доля серы, %	Не более 3,0	Не более 1,5
Истинная плотность, г/см ³	-	2,06-2,09
Массовая доля элементов, % • Кремния • Железа • Ванадия	Не более 0,06 Не более 0,06 Не более 0,06	Не более 0,06 Не более 0,06 Не более 0,015
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	Не более 600	Не более 600

Из-за нехватки электродной продукции, в частности, производители вынуждены снижать требования по содержанию нежелательных примесей (ванадия, никеля (0,001-0,1 масс. %) и других щелочных, щелочноземельных металлов, серы и др.) почти полностью остающихся в используемом для производства анодов сырье для того, чтобы покрывать спрос на дефицитные марки электродов. Однако, исключение из состава анодов перечисленных примесей позволяет свести к минимуму каталитическое окисление углеграфитового электрода в процессе выплавки алюминия и его сплавов, что позволяет получить лигатуры лучшего качества [149].

Технология подготовки электродных масс позволяет использовать не только анодный и игольчатый кокс, но и антрацит и синтетический графит, что также является одним из возможных способов снижения уровня дефицита электродной продукции. Соотношение кокса, антрацита и графита в смеси определяет качество и стоимость конечного продукта. Наличие в электродной массе губчатого кокса и антрацита снижает стоимость конечной продукции. Добавление в электродную массу анизотропного кокса и графита позволяет улучшить ее качественные показатели. Доказано, что гранулометрический состав углеродной пасты также влияет на качество производимой электродной продукции. Подготовленную смесь следует раздробить и измельчить [116].

В конечном счете полученная углеродная масса используется для приготовления пасты, из которой и будут формироваться электроды. Однако, прокаленный кокс, не склонен к плавлению, слипанию, а значит и формовке. В процессе формовки электродов к электродной массе добавляются специальные связующие вещества, заставляющие склеиваться твердые куски углеродного материала под действием высоких температур [41].

Связующие материалы позволяют не только склеивать неплавкие твердые частицы углерода вместе, они также, во время формования, по достижении определенной операционной температуры, наделяют пластичными свойствами смесь, состоящую из твердых углеродных частиц. Главной особенностью связующих материалов является образование твердого неплавкого спекающегося углеродного материала (т.е. эти вещества должны иметь углеродистое происхождение и обеспечивать большой выход остаточных летучих в процессе карбонизации) [46].

Так, если конечной целью является получение синтетического графита, единственными веществами, обеспечивающими необходимый эффект, являются полиароматические вещества за счет образования так называемой мезофазы, которая позволяет достигнуть последующую графитацию. Для того чтобы увеличить кажущуюся плотность обожженного кокса его пропитывают углеродистым материалом и повторно прокаливают. Термореактивные полимерные смолы широко используются в качестве связующих пропиточных веществ в различных промышленных отраслях. Такая процедура обработки может быть проделана последовательно несколько раз, хотя ее эффективность резко снижается с каждым

дополнительным циклом повторной пропитки и последующей прокатки. Из готовой смеси формуется электрод [117].

1.8 Металлургические экструдеры в производстве электродных масс и электродов

Экструзия — это процесс, используемый для создания объектов с фиксированным профилем поперечного сечения. Материал проталкивается через матрицу или фильеру желаемого поперечного сечения. Такой способ формования нашёл большое распространение в промышленности, в частности при прессовании углеграфитовых электродов. Существует три способа экструзии: холодный, теплый и горячий. Холодная экструзия не предполагает никакого воздействия кроме физического, при теплом и горячем добавляется тепловое воздействие. Горячая происходит на больших скоростях и при больших температурах [92].

Горячая экструзия (рисунок 1.11), представляет собой процесс прессования, при котором подогретый прессуемый материал, выдавливаясь из замкнутого объема через отверстие в матрице, формирует профиль с заранее определенной геометрией.

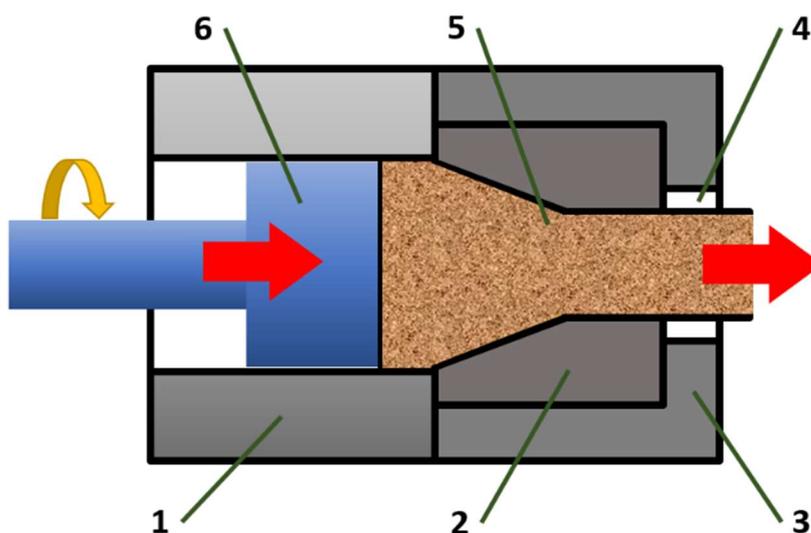


Рисунок 1.11 – Принцип работы горячей экструзии: 1 – Бункер-питатель; 2 – матрица; 3 – опорная шайба; 4 – прессуемый порошок; 5 – экструдированный профиль; 6 – пуансон или шнек.

Усилие F , необходимое для горячей экструзии порошков, рассчитывают по формуле (1.4):

$$F = C \cdot S \cdot \ln \lambda, \quad (1.4)$$

где C – константа экструзии;

S – площадь сечения подводящего канала;

λ – отношение площади сечения подводящего канала и экструдированной заготовки (коэффициент вытяжки).

В зависимости от материала подвергаемого экструзии порошка, константа C варьируется в диапазоне 50-500 МПа, а коэффициент вытяжки λ составляет от 10 до 25. Не менее важный

параметр процесса – температура экструзии. Например, слишком высокая температура экструзии углеродных материалов может вызвать преждевременное выгорание пека, а при недостаточных температурах процесса, экструзия будет затруднена сопротивлением деформации экструдруемого материала [21].

Экструдеры предназначены для изготовления различной формы профиля с помощью продавливания нагретой заготовки из замкнутого объёма через формообразующий канал пресс-формы. Экструдеры характеризуется высокой степенью надежности и производительности, низким энергопотреблением и высоким КПД. Экструдеры (рисунок 1.12) применяются в металлургической промышленности, машиностроении, при обогащении полезных ископаемых, переработки углей, торфа, сельскохозяйственной и пищевой промышленности и др. [135].

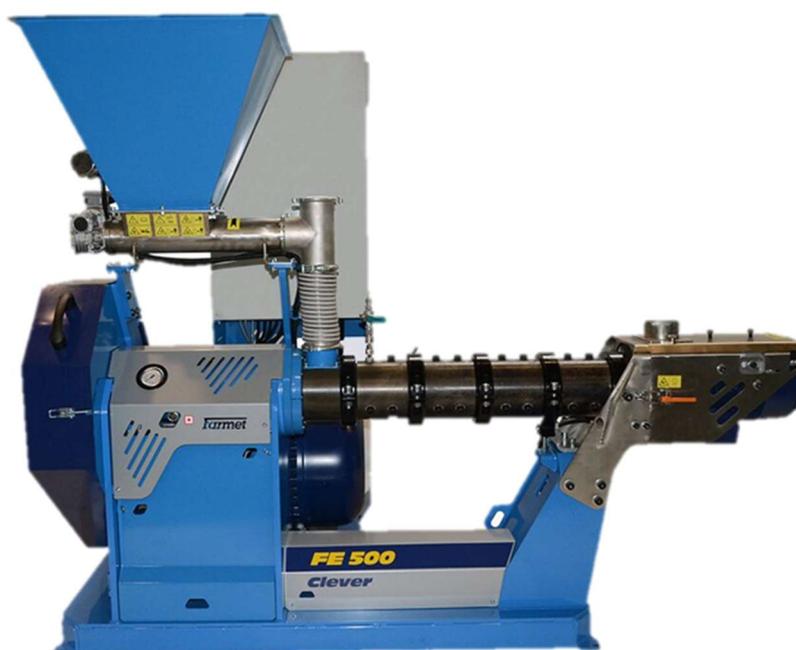


Рисунок 1.12 – Вариант промышленного шнекового экструдера [115]

Главным условием пригодности порошкового материала к экструзионной обработке считается возможность достижения им состояния пластичности при оказании на него физических воздействий. Важными критерием податливости материала к экструзии скитается монодисперсность порошка и размер его гранул. Еще одной отличительной особенностью экструзионной формовки считается возникновение в обрабатываемом материале сдвиговых напряжений, которые могут возникать не только непосредственно в самой фильере, но также на пути к ней в шнековом питателе [67]. Известно, что более плотная углеграфитовая масса может быть получена при прессовании сжатием (пуансон), дополненным принудительным кручением материала (шнек). Наименее пористый продукт может быть получен при варианте с

комбинированным прессованием при постоянной величине давления на материал по всему циклу прессования [74].

В условиях всеобъемного сжатия материала при его плотной упаковке каждая отдельная гранула будет контактировать лишь с сопряженными с ней частицами, оказывая на них давление и подвергаясь от них сжимающим усилиям. При экструзии наибольшая доля энергозатрат приходится на упругое деформирование частиц. В процессе формовки происходит истирание гранул материала, в результате чего снижается количество закрытых пор и увеличивается площадь контакта между отдельно взятыми частицами [12].

При необходимости, перед экструзией может быть проведена дополнительная подготовка порошкового материала путем его гомогенизации. Суть процесса заключается в подготовке формуемой смеси через добавление в нее дополнительного количества пластификатора. Этот способ позволяет достичь высокой степени однородности смеси для последующего формования [53].

1.9 Особенности эксплуатации электродов печей РТП при производстве металлургического кремния

Руднотермические печи (РТП) по производству металлургического кремния в зависимости от типа и мощности имеют производительность от 5 до 50 тн в сутки. Современные руднотермические печи для плавки кварцевого сырья имеют годовую производительность 18000 тонн кремния в год, в том числе и в рамках реализации нового проекта по строительству завода по производству металлургического кремния на 36 тыс. т в год, например проекта компании «Силарус» в г. Верхней Салде (Свердловская область) [79].

В России, как правило, используются электроды из углеграфитового материала в основном от китайских производителей. Дефекты структуры, пористость, неоднородность состава, наличие примесей (фосфора, оксидов титана и железа) в конечном итоге влияют не только на эксплуатационные характеристики электродов, но и снижают производительность печи и энергетическую эффективность процесса (повышенный удельный расход электроэнергии) [28].

В слое электропроводимой шихты (слой кварца и активного углерода (древесный уголь)) в процессе прохождения тока электрическая энергия преобразуется в тепловую до температур 1600-2000°C, что является одним из важнейших процессов в руднотермической печи (рисунок 1.13). Таким образом, электрод от времени начала плавки до образования электрической дуги нагревается с 25°C до 800°C, и во время плавки его температура может достигать 1200-1400°C. После выливки металла электрод может остывать до температур 300-500°C, что приводит к разрывам межслоистых структур графита при наличии микроструктурных дефектов [50].

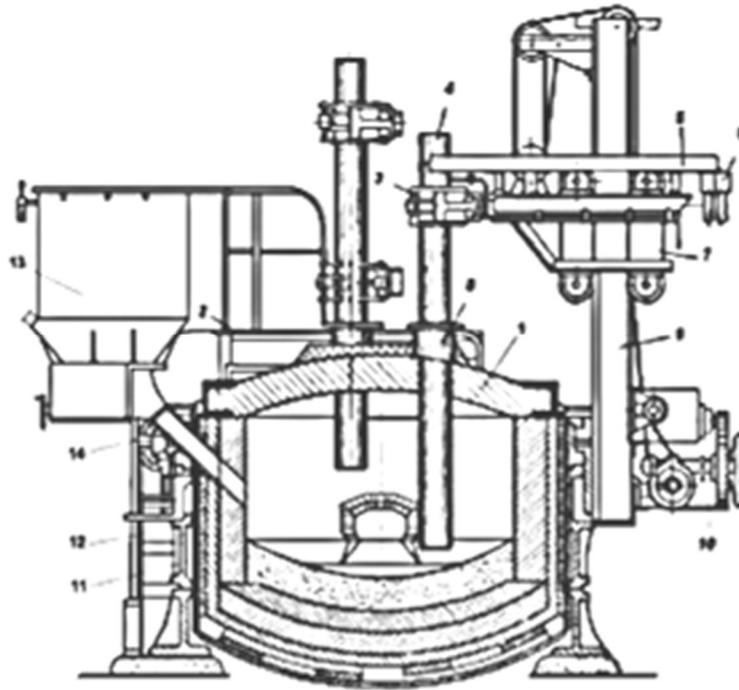


Рисунок 1.13 - Конструкция руднотермической печи: 1 – свод; 2 - площадка для обслуживания электродов; 3 - электрододержатель; 4 - электрод; 5 - токоподвод; 6 - гибкая и контактная часть токоподвода; 7 – каретка для регулирования положения; 8 - уплотняющее кольцо; 9 - стойка; 10 - привод перемещения электрода с механическим приводом ; 11 – кожух печи; 12 - футеровка; 13 – шихтовый бункер; 14 – загрузочное окно [13]

Основными преимуществами процессов протекаемых в руднотермических печах с открытой дугой являются карботермические процессы восстановления кварцевого сырья сопровождающиеся дуговым разрядом, между электродами и расплавом кремния. Также работа РТП характеризуется минимальным количеством энергии выделяемого на сопротивление материала, который расплавлен на подине. В сравнении с дуговыми печами, данный вид печей намного больше в размерах, но в выполняемых характеристиках и в процессе эксплуатации можно заметить большие сходства. Также нужно принять во внимание, что некоторые показатели могут изменяться в течении одного процесса в различные периоды плавки, когда между электродами и расплавом в ванне печи устанавливается устойчивая электрическая дуга [13].

Основной частью конструкции всей РТП является электроды. В современных РТП используются разные типы электродов, с учетом особенностей технологического процесса. Распределение тока по электроду определяется по температурным показателям, к примеру при температуре ниже 840 °С ток протекает по металлическому кожуху и креплению электрода в зоне контакта с токоподводящей шиной, и при температуре больше 950°С ток распределяется между кожухом и электродным телом поровну. При эксплуатации печей с УГМ - электродами требуется более тщательная проверка (входной контроль качества) и соблюдения правил эксплуатации в

соответствии с технологической инструкцией (ТИ). Также требуются дополнительные действия, чтобы электрод сохранял свои геометрические размеры и прочностные характеристики, наряду с теплопроводностью и электропроводностью, в ином случае, будут снижаться показатели процесса плавки и повышаться расход электроэнергии. В итоге, структурные характеристики электродов определяют стабильный тепловой режим и электрический режим работы РТП [3].

В начале процесса плавки, когда электрод замыкается на слой шихты, возникают первые механические повреждения в виде микротрещин и сколов торцевой части электродов, и при последующей подаче тока, происходит осыпание торцевой части, а при отрыве электрода для возникновения первичной дуги первичное окисление боковых граней электрода. Далее, в процессе нагрева и плавки кварца во время взаимодействия с газообразными продуктами проявляется более интенсивное окисление боковых граней, с образованием участков с сублимацией. Могут в результате разбрызгивания расплава возникать локальные налипания на поверхность электрода, что вызывает образование раковин и каверн [50].

При окончании плавки после выливки кремния из печи, происходит резкое охлаждение электрода, когда в результате теплового перенапряжения возникают более существенные разрывы и трещины по всей высоте электрода. Необходимо отметить, что во всех случаях, когда частицы углерода падают на слой расплава или углеродной части шихты, они участвуют в карботермическом процессе восстановления кремния, или удаляются в виде пылегазовой смеси, поступая в систему газоходов на газоочистку (ГОУ). Таким образом, в отличие от электродуговой плавки в печах ДСП, электрод печи РТП непосредственно участвует в химических процессах плавки, следовательно, расходуется более интенсивно. С экономической точки зрения, для эксплуатации в печах РТП допускается использование электродов с более низкими характеристиками, чем электроды, изготовленные из премиальных марок кокса.

1.10 Выводы к первой главе

В первой главе диссертации приведен литературный обзор современных методов получения нефтяного кокса и области его применения. Рассмотрены сорта нефтяных коксов и их качественные характеристики, определяющие пригодность кокса к дальнейшей переработке в углеграфитовую продукцию с высокой добавочной стоимостью, в частности электроды. Анализ данных из открытых источников показал, что в России существует профицит нефтяного кокса, но вместе с тем наблюдается колоссальный дефицит высококачественного электродного кокса, который может быть получен путем должной термической обработки «зеленого» нефтяного кокса.

Согласно статистике, в России и мире основным инструментом получения прокаленного нефтяного кокса считаются трубчатые вращающиеся печи. В обзоре приводятся различные

классификации трубчатых вращающихся печей, включая их основные характеристики и режимы работы, способы повышения эффективности процесса прокаливания путем модификации внутреннего устройства печи, а также оборудование, обеспечивающее энергоэффективность работы установок прокаливания в целом.

Исходя из анализа производства электродных масс для электродов печей РТП и предварительной оценки их структур на всех стадиях, можно заключить, что во время прокаливания необходимо формирование первичных слоистых структур нефтяного кокса, а на стадии формовки электрода из «зеленой» массы обеспечить условия развития упорядоченной слоистой структуры без дефектов (пор, полостей, раковин, свищей), соответствующей ГОСТ.

Необходимо обоснование ключевых параметров процесса прокаливания – времени и температуры. Начиная с 800°C, у сырого кокса начинается активная потеря массы, что объясняется активным выделением летучих веществ. Установлено, что процесс должен происходить равномерно во всем объеме находящейся в печи коксовой шихты, поэтому необходимо добиваться максимального перемешивания теплоносителя с коксом. Скорость нагрева влияет на качество целевого продукта, оказывая непосредственное влияние на плотность пористость и размер кристаллов прокаливаемого кокса.

Температура, в зоне прокаливания непосредственно, должна проходить в диапазоне температур 1100-1300 °С. Современные трубчатые вращающиеся печи спроектированы так, что поддержание соответствующей температуры при необходимости возможно на длине примерно равной половине их корпуса. На практике, времени, проведенного непосредственно в зоне прокаливания, вполне достаточно для того, чтобы структура коксовых зерен качественно изменилась с увеличением средней длины кристаллитов.

Также в обзоре приводятся технология подготовки углеродистой массы, которая может быть использована непосредственно для производства углеродистых электродов. Рассмотрен способ производства электродов методом экструзии, и принцип работы современных промышленных экструдеров. Литературные данные подтверждают, что при обработке различных порошков может наблюдаться улучшение структуры этих материалов.

Рассмотрены особенности эксплуатации электродов руднотермических печей на основе различного углеродного сырья, в том числе нефтяных коксов. На примере процесса плавки металлургического кремния изучены особенности повышения стойкости электродов в экстремальных условиях плавки.

Дальнейшая часть работы будет направлена на разработку комплексной технологии получения электродной массы из нефтяных коксов при термофизическом воздействии для получения углеродистых электродов с заданной структурой.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА В ТРУБЧАТОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В главе рассматриваются материалы, использованные в ходе диссертационного исследования. Приводится стандартный механизм формирования углеграфитовых электродов на основе нефтяного кокса, рассматриваются методы оценки качества и структуры коксового сырья, а также методика испытаний углеграфитовых электродов в лабораторных условиях при помощи разработанной, оригинальной установки.

Для достижения желаемых показателей качества «зеленый» нефтяной кокс должен быть разогрет до определенной температуры и подвержен высокотемпературному воздействию в течение некоторого времени, чтобы прокалка прошла должным образом. Прогнозируемое качество прокаленного кокса может быть установлено по результатам лабораторных тестов, например, термического анализа.

Трубчатая вращающаяся печь для производства прокаленного кокса – сложный реактор непрерывного действия. Чаще всего для прокаливания кокса используют именно трубчатые печи. Как в любом сложном технологическом объекте, процесс моделирования рабочего режима имеет свои особенности. Разработка математической модели трубчатой вращающейся печи для прокаливания кокса является актуальной задачей.

2.1 Материалы для исследования

2.1.1 Описание характеристик используемого кокса

На эффективность работы руднотермических печей в первую очередь влияет качество устанавливаемых в ней углеграфитовых электродов. В качестве исходного материала для производства электродов используется электродный кокс. В России сегодня есть несколько заводов, производящих нефтяной кокс, который может быть использован для производства электродной продукции, один из которых расположен в городе Волгоград [36]. В качестве исходного исследуемого зеленого кокса в рамках диссертации использовался кокс марки КЗ, производимый предприятием ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», показатели качества которого в соответствии с ТУ 38.301-29-88-97 представлены в таблице 2.1 [59].

Таблица 2.1 - Кокс электродный марки КЗ

Наименование показателя	Норма по НД	Метод испытания
Массовая доля общей влаги, %	не более 3,0	ГОСТ 27588
Массовая доля летучих веществ, %	не более 11,0	ГОСТ 22898 п.4.9

Продолжение таблицы 2.1

Зольность, %	не более 0,6	ГОСТ 22692
Массовая доля серы, %	не более 1,8	ГОСТ 8606
Массовая доля кокса с размерами кусков - более 8 мм, %;	не менее 45	ГОСТ 22898 п.4.3 и н.5.2 настоящих ТУ
Содержание кусков размером более 250 мм, %	отсутствие	визуально
Спекаемость Рога	не нормируется, определяется обязательно	ГОСТ 9318 и п. 5.3 настоящих ТУ

2.1.2 Описание характеристик используемого пека

Каменноугольный пек является доступным и единственно возможным веществом, который может использоваться в качестве связующего для производства электродных материалов и других видов углеграфитовых материалов. Со времен СССР в России принята устойчивая классификация каменноугольных пеков, согласно которой определяют область применения конкретной марки пека (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Требования к качеству каменноугольных электродных пеков по ГОСТ 10200-83 [24]

Показатель	Марка		
	А	Б	В
Температура размягчения, °С	65-70	67-73	85-90
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	24-28	25-31	25-31
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	7	8	12
Выход летучих веществ, %;	59-63	58-62	53-57
Выход кокса, не более	не нормируется		
Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3

В качестве связующего в рамках выполнения диссертационной работы использовался каменноугольный пек Челябинского металлургического комбината марки Б со следующими заявленными характеристиками (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Характеристики электродного пека марки Б производства ЧМК [57]

Показатель	ЧМК
Температура размягчения, °С	70,5
Выход летучих, %	59,2
Содержание фракций α (веществ, нерастворимых в толуоле), %	33,9
Содержание фракций $\alpha 1$ (веществ, нерастворимых в хинолине), %	13,5

2.1.3 Углеграфитовые электроды

В соответствии с идеей работы, необходимым являлось не только изготовить свои образцы углеграфитовых электродов в соответствии с предложенной технологией производств, а также провести сравнительный анализ показателей качества продукции, получаемой исследуемой технологией производства (включающей этап термофизической обработки) со

следующими промышленными образцами угольных, углеграфитовых и графитированных электродов:

- Угольный электрод, марка А (МУВ-А);
- Угольный электрод, марка С (МУВ-С);
- Углеграфитовый электрод (МУГВ);
- Графитированный электрод (МГВ).

Качественные характеристики марок электродов, производимых ГК «Элб» представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Физико-механические свойства электродов [84]

Показатель	Марка			
	МУ8- А	МУ8- С	МУГВ	МГВ
Удельное электрическое сопротивление, не более, мкОм·м	35	30	25	15
Предел прочности на разрыв, не менее, МПа	3.0	30	4.0	6.0
Предел прочности на изгиб, не менее, МПа	6.0	6.0	8.5	9.5
Пористость, не более, %	20.0	20.0	24.0	28.0
Теплопроводность, не менее, Вт/(К·м)	10	11	20	80
Температурный коэффициент линейного расширения (20-520 °С), не более, мкОм·м	3.6	3.5	3.5	34
Кажущаяся плотность, не более, г/см ³	1.58	1.56	1.58	1.59
Зольность, не более, %	2.5	2.5	1.6	1.5

2.2 Методика термического анализа коксов

Для того, чтобы оценить реакционную способность кокса, а именно содержащегося в нем углерода с CO₂ и кислородом воздуха проводят два лабораторных теста по стандартам ASTM E1131 (стандартный метод испытаний для анализа состава методом термогравиметрии) и непосредственно ASTM D3172 (стандартная практика количественного анализа угля и кокса). Суть проводимых тестов в следующем. В первом случае кокс разогревают до температуры ≈ 1000 °С и помещают в газовую среду с высоким содержанием углекислого газа. Второй метод проверяет устойчивость анодных стержней к угару при непосредственном контакте с кислородом. Для этого электроды разогревают до 550°С. В каждом отдельном случае проходят химические реакции (2.1) и (2.2) соответственно:



До помещения в лабораторную печь образцы кокса взвешиваются, затем помещаются в лабораторную установку, имитирующую реальные производственные условия, удерживаются в

таких условиях некоторое время. По завершении опыта образцы взвешиваются. Разница массы до и после эксперимента характеризуется потерями углерода. Чем потери массы будут меньше, тем выше считается качество кокса (кокс с меньшей реакционной способностью) [101, 102].

Исследования с применением методики термогравиметрического анализа TG/DSC считается одним из лучших способов проведения экспресс-анализа углей и коксов, что позволяет охарактеризовать их устойчивость к окислению и содержание в них летучих веществ. Эта же методика может быть применена и для непосредственного изучения кинетики промышленного процесса с разработкой соответствующей математической модели этого технологического процесса [105]. Методика с применением термогравиметрического анализа позволяет получить всю необходимую информации о скорости реакций для большинства исследуемых химических процессов, поскольку они обычно сопровождаются изменением массы твердой фазы с сопутствующим выделением или потреблением тепловой энергии [132]. Кривая TG или DSC представляет собой не специфический, а обобщенный отклик на протекание сложного процесса. Кроме того, эти кривые очень информативны, поскольку содержат в себе большое количество экспериментальных данных и позволяют выбрать характерные точки для проведения дополнительного анализа продукта в выбранных точках. Моделирование с применением формально-кинетического подхода позволяет представить сложный физико-химический процесс в виде системы дифференциальных уравнений и перейти к разработке математической модели промышленного аппарата [156].

Исследование кинетики процесса прокаливания нефтяного кокса в лабораторных условиях с использованием термоанализатора Labsys evo (SETARAM Instrumentation). Термоанализатор Labsys evo позволяет синхронно проводить ряд измерений потеря массы (TG) и скорость потери массы (DTG), а также определять тепловой поток образца в диапазоне температур от 20-1400°C в инертной атмосфере при различных режимах нагрева (максимальной скоростью нагрева/охлаждения печи (100°C/мин)). Рекомендуемая масса исследуемого образца кокса – 4 мг, который помещался в керамическом тигле в печь термоанализатора.

Правильный режим прокаливания является ключевым параметром, отвечающим за конечные характеристики кокса. Поиск оптимального температурного режима и скорости движения для конкретного «зеленого» или прошедшего предварительную подготовку кокса, а также обеспечение равномерного прокаливания материалов с различными гранулометрическими характеристиками в промышленной вращающейся печи является непростой задачей. Чтобы изучить нефтяной кокс необходимо провести ряд тестов для оценки его специфических характеристик.

Образцы кокса должны быть испытаны на устойчивость к окислению на воздухе в сопоставимых условиях, с применением методики TG/DTG/DSC, что позволит определить

температурные интервалы его окисления, а именно изменение массы образца, а также скорость потери массы в зависимости от температуры.

2.3 Методика оценки качества проведения процедуры прокаливания образцов нефтяного кокса до и после прокаливания

Для того чтобы качественно сравнить образцы сырого и прокаленного кокса необходимо сравнить ряд ключевых параметров, одним из которых является химический состав исследуемого углеродного материала. Химический состав кокса изучали при помощи методов инфракрасной спектроскопии (FTIR spectroscopy) с использованием ИК-спектрометра IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония). Результаты анализа полученных ИК-спектров позволили определить остаточное наличие/отсутствие различных функциональных групп углеводов [93]. Для подготовки образцов кокса к исследованию по стандартной методике были приготовлены ряд таблеток на основе бромида калия с добавкой из исследуемого нефтяного кокса. Количество добавляемого в таблетку кокса варьировали, чтобы получить наилучший отклик на снимаемых ИК-спектрах для таблеток с добавлением сырого и прокаленного нефтяного кокса.

У большинства видов товарных коксов после проведения процедуры прокаливания должен наблюдаться рост показателей теплопроводности, что объясняется увеличением плотности прокаленного материала, а также говорит о выходе остаточных химически связанных летучих углеводородах. Для оценки этой характеристики подготовили мелкодисперсный порошок (фракция (-0,5...+0,3) мм) из образцов кокса, прокаленных при различных температурах, и проводили измерения теплопроводности при комнатной температуре с использованием анализатора теплопроводности ТНВ (Linseis, Германия) [159].

2.4 Оценка степени кристалличности нефтяного кокса рентгенодифрактометрическим методом

Для оценки параметров кристаллической решетки исходного и прокаленного коксов был использован метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. По высоте пиков (рефлексов) d_{002} и d_{100} на рентгенограммах для различных образцов кокса можно судить о степени его кристалличности [145].

Рентгенофазовый анализ образцов нефтяного кокса (сырой и прокаленный при 1000°C и 1200°C) проводили при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Cu K α - излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре по методу поликристалла. Массив данных для построения рентгенограммы снимали с шагом сканирования 0,02° по 2 θ при времени накопления 2 секунды. По полученным пикам (рефлексам) для образцов нефтяного

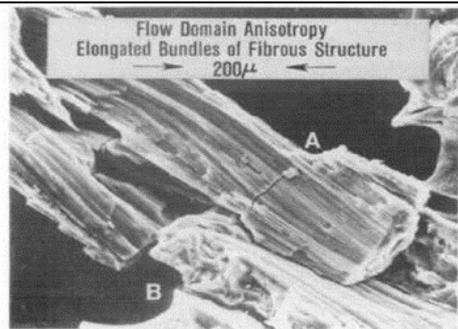
кокса с различной температурной предысторией с максимумами на углах дифракции Брэгга 2θ , которые характеризуют определенные структурные составляющие, проводили оценку степени кристалличности исследуемых образцов.

2.5 Идентификация нефтяных коксов по микроструктуре

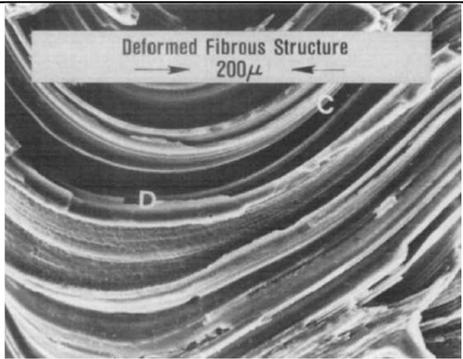
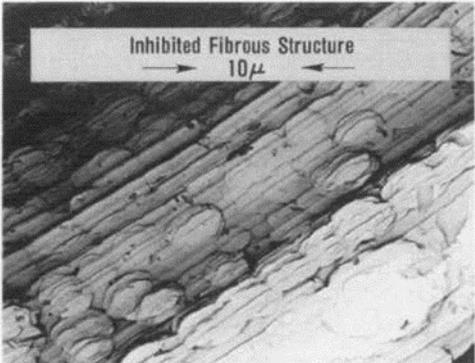
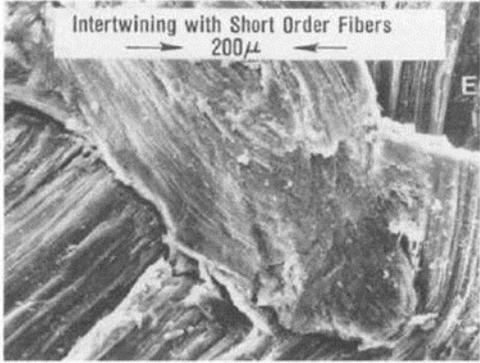
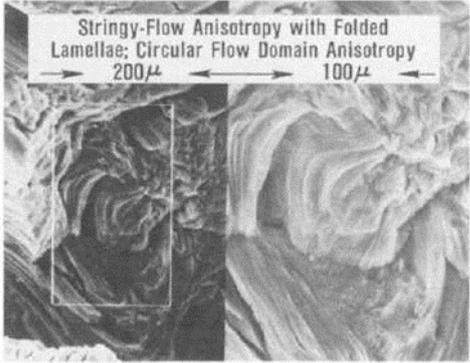
Оценку морфологии образцов кокса на различных стадиях обработки проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM- анализ), который позволяет изучать структурные особенности и химический состав неорганических веществ. Для проведения СЭМ-анализа образцы коксов были измельчены до крупности гранул, не превышающей 100 микрон [144]. Подготовленные образцы нефтяных коксов наносились на углеродный скотч и помещались на столик Исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 (детекторы SE и BSE), оснащенный энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS). SEM-изображения были получены при 120 μ A (ток эмиссии) и 20 кВ (ускоряющее напряжение) с использованием детектора вторичных электронов (SE) и детектора обратно рассеянных электронов (BSE) в режиме сканирования Resolution [117, 145].

В соответствии с классификацией (таблица 2.5), предложенной R.W. Pysz, S.L. Hoff, E.A. Heintz, проводилась оценка структуры исходных и обработанных образцов коксов. Данная классификация также успешно применялась в ряде работ сотрудников Санкт-Петербургского Горного университета [21, 72].

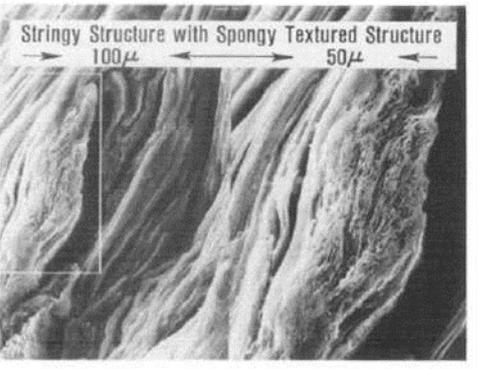
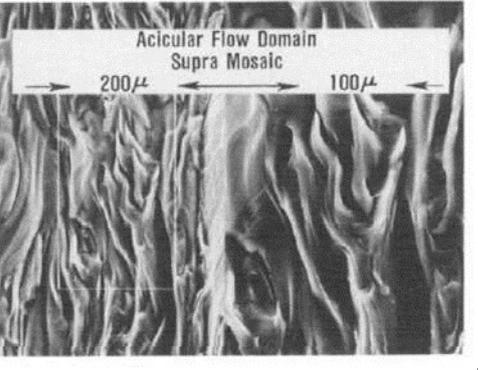
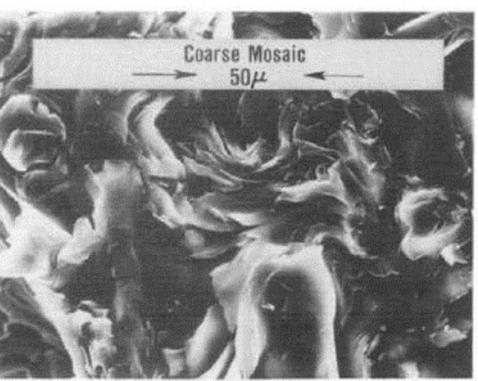
Таблица 2.5 – Описанная по SEM номенклатура морфологии нефтяных коксов [146]

Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
Непрерывная складчатая пластинчатая анизотропия (Continuous folded lamelliform anisotropy)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 200 мкм	
Волокнисто-поточная анизотропия доменов (Fibrous-flow domain anisotropy)		
Удлиненные пучки доменов (Elongated bundles of ¹ domains)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм; небольшое разделение между волокнами или оно отсутствует	

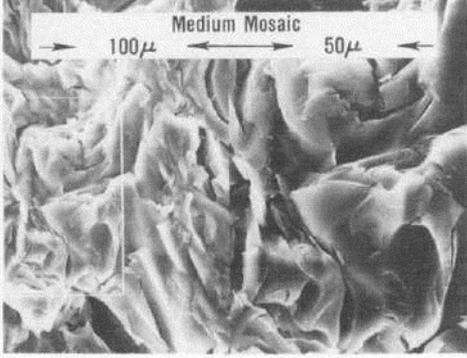
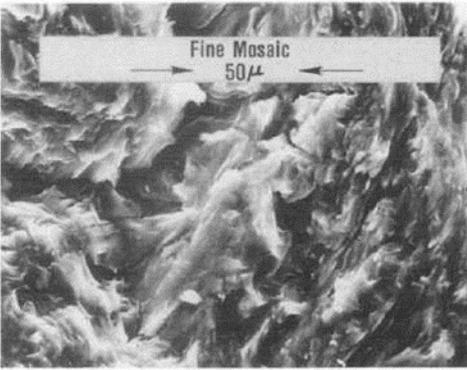
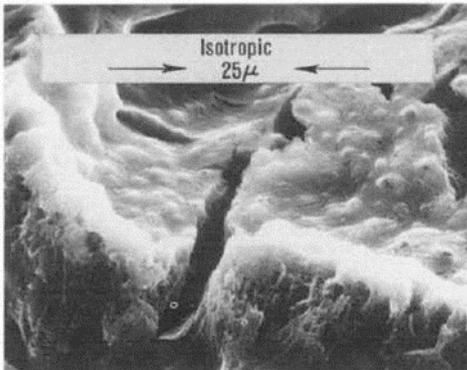
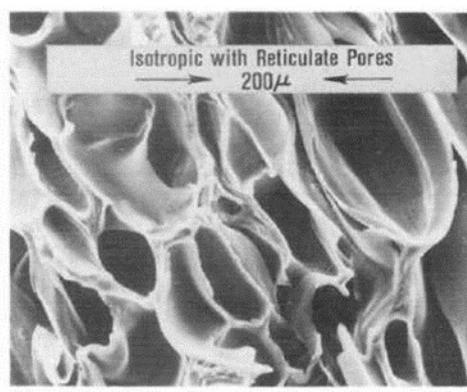
Продолжение таблицы 2.5

<p>Деформированная удлиненная структура (Deformed fibrous structure)</p>	<p>Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; небольшое разделение между волокнами</p>	
<p>Ограниченная мезофаза и скол мезофазы (Inhibited mesophase and mesophase shear)</p>	<p>Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; значительное расстояние между волокнами</p>	
<p>Переплетение (Intertwining)</p>	<p>Длина 200-300 мкм; Диаметр >60-160 мкм; продольное ограничение</p>	
<p>Струнно-круговая поточная доменная анизотропия (Stringy-circular flow domain anisotropy)</p>		
<p>Удлиненные пучки ламелей, разделенных трубками (Elongated bundles of lamellae separated tubes)</p>	<p>Длина 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм</p>	

Продолжение таблицы 2.5

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

Продолжение таблицы 2.5

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

Рассмотренная подробная номенклатура с использованием СЭМ- микрофотографий позволяет в полной мере идентифицировать исследуемые образцы коксов.

В России применяется 10-ти бальная шкала оценки микроструктуры, описанная в ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры». В соответствии со

стандартом наименьший балл имеет изотропная, т.е. абсолютно неупорядоченная структура, в то время как наивысший балл присваивается образцам, где анизотропия проявляется в наибольшей степени.

Баллы микроструктуры в соответствии с ГОСТ 26132-84 [25]:

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

2.6 Математическое моделирование процесса прокаливания кокса в трубчатой печи

Нормальное протекание всех термических процессов в печи напрямую завязано с питанием теплом за счет сжигания топлива. Воздух из холодильников смешивается с газом и подается на горелку. Подача первичного воздуха ведется непосредственно на горелку, вторичный воздух попадает в печь за счет создаваемого в ней дымососами разрежения. При стабильном горении топлива горящий факел будет распространяться примерно до середины печи. Материал подается в противотоке с факелом.

Механизм прокаливания петкокса можно описать как совокупность процессов, которые могут одновременно протекать в твердых веществах при их высокотемпературной обработке. Сложный механизм прокаливания кокса можно представить в виде совокупности однозначных последовательно-параллельных процессов, описанных на рисунке 2.1. В зависимости от качества сырья эти процессы могут протекать с различной интенсивностью, а также будет незначительно варьироваться температура начала протекания этих процессов [160].



Рисунок 2.1 - Блок-схема, описывающая процесс высокотемпературной обработки зеленого кокса

В соответствии с научной литературой, в ходе прокаливания кокса в трубчатой печи запускаются процессы пиролиза, что влечет за собой удаление летучих, а также снижение пористости материала, в следствие чего возрастает плотность кокса. В меньшей степени протекают процессы, вызывающие удлинение зерен кокса с образованием волокнистой структуры с последующей реструктуризацией матрицы кокса, поскольку эти процессы активно протекают при более высоких температурах графитации углеродных материалов [147].

В общем виде процесс пиролиза в сыром коксе можно описать как совокупность i -го количества реакций по удалению i -го количества летучих компонентов. Каждая реакция лимитирована скоростью ее протекания и необходимой энергией активации, которые характеризуются кинетикой процесса во вращающейся печи [109]. Тогда, массу летучих M_L в коксе можно определить при помощи системы уравнений (2.3) [48]:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_L = \sum_{i=1}^n M_{iL} \\ \frac{dM_{iL}}{dt} = -k_i M_{iL} \\ k_i = k_{0i} \exp[-E/(RT)] \end{array} \right. , \quad (2.3)$$

где M_{iL} - текущая масса летучих i -го вида;

k_i - константа скорости i -ой реакции;

E - энергия активации;

T - температура;

R - универсальная газовая постоянная.

Если время $t = 0$, то $M_{iL} = M_{iL}(0)$, что соответствует исходной массе летучих.

Общее содержание летучих C_L в коксе можно определить из системы (2.4):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{л}}}{dt} = -kC_{\text{л}} \\ \frac{dC_{\text{л}}}{dt} = -\sum_{i=1}^n k_i C_{i\text{л}} \\ k_i = k_{0i} \exp[-E/(RT)] \end{array} \right. , \quad (2.4)$$

где $C_{i\text{л}}$ - содержание i -го летучего вещества коксе;

k - константа скорости;

k_i - функция от температуры, химического состава для i -ого летучего компонента кокса.

Если время $t = 0$, то $C_{\text{л}} = C_{\text{л}}(0)$ – исходная концентрация летучих.

Из систем уравнений 2.13 и 2.14 следует, что количество углерода в коксе будет обратно пропорционально содержанию в нем летучих веществ (2.5):

$$M_{\text{угл}} = M_{\text{л}} C_{\text{л}}, \quad (2.5)$$

Поскольку нефтяной кокс часто прокаливают на по месту его производства или же на специализированных заводах в относительной близости от НПЗ, химический состав сырого петкокса остается стабильным, поэтому содержание летучих в нем также не изменяется [6]. Зависимость содержания летучих в коксе от температуры можно описать при помощи уравнения Аррениуса. Используемые в уравнении коэффициенты для каждого сорта кокса определяются экспериментально, как один из способов при помощи методов калориметрии [160].

Второй процесс, вызванный термической обработкой кокса – уменьшение его пористости. Вследствие объемных деформаций кокса, вызванных уменьшением внешних и внутренних пор, у прокаленного материала будет наблюдаться увеличение его плотности. С учетом объемных деформаций изменение пикнометрической плотности d можно записать через выражение (2.6):

$$d = \frac{M_{\text{к}}}{V_0 - (1 - k_{\text{зп}})k_{\text{v}}[M_{\text{л}}(0) - M_{\text{л}}] - V_{\text{зп}}}, \quad (2.6)$$

где $M_{\text{к}}$ - текущая масса кокса;

V_0 - первоначальный объем кокса;

$k_{\text{зп}}$ - коэффициент, учитывающий объем закрытых пор;

k_{v} - коэффициент пропорциональности, связывающий изменение объема прокаливаемого кокса с массой удаленных летучих;

$V_{\text{зп}}$ - текущий объем уничтожаемых закрытых пор.

Скорость роста зерна кокса можно описать дифференциальным уравнением (2.7) через скорость изменения его усредненного диаметра, который будет зависеть от объема уничтоженных внутренних пор [45]:

$$\frac{dV_{\text{зп}}}{dt} = -k_{\text{yc}}k_{\text{сп}} \frac{\sigma W}{V_{\text{зп}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{сд}}}{RT}\right), \quad (2.7)$$

где $V_{\text{зп}}$ - текущий объем уничтожаемых закрытых пор;

k_{yc} - коэффициент, характеризующий прирост величины зерна в зависимости от усадки зерна, вызванной деградацией пор;

σ - удельная поверхностная энергия;

W - объем грамм-атома;

$k_{сп}$ - суммарная константа скорости процесса;

$E_{сд}$ - энергия активации процесса, вызывающая рост зерна.

Как было рассмотрено ранее, процесс прокаливания чаще всего проводят в трубчатых печах. В качестве математической модели трубчатой печи используется модель реактора идеального вытеснения, ввиду высокого соотношения ее длины и внутреннего диаметра [135].

Значительное отношение длины печи к ее диаметру позволяет считать ее аппаратом идеального вытеснения. В тоже время, тепловой режим процесса описывается многостадийным взаимодействием движущихся материальных и тепловых потоков, которые характеризуются интенсивностью горения топлива, и дожигания летучих и коксовой пыли [158].

Для предварительной оценки качества прокаленного кокса может использоваться формула (2.8) для расчета его пикнометрической плотности [10]:

$$d_{п} = \int_0^L \frac{dd_{п}}{dl} dl, \quad (2.8)$$

где d – плотность прокаливаемого кокса;

L - полная длина печи;

l - текущая длина печи.

Чтобы верно спрогнозировать качество прокаленного кокса необходимо знать каким будет температурный профиль трубчатой печи. На сегодняшний день отсутствует унифицированная кинетическая модель процесса прокаливания кокса, учитывающая процессы горения топлива, угар углерода кокса и дожигание летучих. В этой связи, описать полный цикл горения топлива и прокаливания кокса по длине печи можно приближенно, при помощи уравнений, описывающих процесс горения основных компонентов сырого кокса и топлива в общем виде. Для трубчатой печи, работающей в противоточном режиме, тепловой баланс процесса прокаливания кокса находящегося в i -ой зоне печи можно описать при помощи системы уравнений (2.9):

$$\begin{cases} H_{г}(i+1) = H_{г}(i) + H_{т}(i) + H_{л}(i) - H_{а}(i) - H_{фг}(i) \\ H_{к}(i+1) = H_{к}(i) - H_{у}(i) + H_{а}(i) - H_{фк}(i) \\ i = 1, 2, \dots, n; n = L/\Delta l \end{cases}, \quad (2.9)$$

где $H_{г}(i)$ - тепло, выносимое газом из i -й зоны;

$H_{к}(i)$ - тепло, вносимое коксом в i -ю зону коксом;

$H_{т}(i)$ – тепло, выделяемое в i -й зоне от горения топлива;

$H_{л}(i)$ - тепло, выделяемое в i -й зоне от горения остаточных летучих;

$H_{у}(i)$ - тепло, выделяемое в i -й зоне от горения углерода кокса;

$H_{а}(i)$ - тепло, аккумулируемое в системе футеровка-газ-кокс в i -й зоне печи;

$H_{фг}(i)$ - потери переносимого газом тепла через футеровку для i -й зоны печи;

$H_{фк}(i)$ - потери переносимого коксом тепла через футеровку для i -й зоны печи;

L - общая длина печи; Δl - длина i -й зоны печи.

При прямоточной прокалке происходит резкий нагрев шихты теплом от сгораемого на в факеле топлива, что способствует активному выходу остаточных летучих веществ. Вторичный кислород, поступающий вследствие возникающего в печи у факела разряжения, идет на дожигание летучих. Ввиду особенностей прямоточного режима, количество распределенного по длине печи кислорода стремится к нулю, а пространство заполняют дымовые газы, поэтому в печи образуется инертная по отношению к углероду кокса атмосфера и существенно снижается интенсивность его угара.

Тогда, при прямоточном режиме работы, математическая система, описывающая тепловой баланс в i -ой зоне печи, будет задана в виде системы (2.10) [132]:

$$\begin{cases} H_{г}(i+1) = H_{г}(i) + H_{т}(i) - H_{а}(i) - H_{фг}(i) \\ H_{к}(i+1) = H_{к}(i) + H_{а}(i) - H_{фк}(i) \\ i = 1, 2, \dots, n; n = L/\Delta l \end{cases}, \quad (2.10)$$

Представленные системы уравнений, описывающие тепловой баланс трубчатой печи в прямоточном и противоточном режимах, будут справедливы лишь при условии, что средний диаметр гранул кокса будет одного порядка; содержание влаги в материале будет мало; воздух в систему будет поступать без избытка, в количестве достаточном лишь для сжигания топлива [158].

Как было рассмотрено ранее, нагрев шихты в трубчатых печах происходит за счет лучистого и конвекционного теплообмена в системе газ-кокс-футеровка, а также теплопроводности кокса. Средний тепловой поток, воспринимаемый коксом, на единицу длины трубчатой печи может быть записан в виде формулы (2.11) [48]:

$$\Phi_{р.м} = \varepsilon_{г} C_0 \left(\frac{T_{г.ср}}{100} \right)^4 l_{х.м} \varepsilon_{м} - \varepsilon_{г} C_0 \left(\frac{T_{к.ор}}{100} \right)^4 l_{х.м} + \Phi_{оф} \Psi_{фм} (1 - \varepsilon_{г}) \varepsilon_{м} + \Phi_{к.к} + \Phi_{к.з}, \quad (2.11)$$

где $\varepsilon_{г}$ - степень черноты газов с твердыми частицами пыли при температуре газов;

C_0 - коэффициент излучения абсолютно черного тела, Вт/(м²·К);

$T_{г.ср}$ - средняя температура газа в выбранной зоне, К;

$l_{х.м}$ - длина хорды открытой поверхности материала, м;

$T_{к.ор}$ - средняя температура кокса в выбранной зоне, К;

$\Phi_{оф}$ - эффективный тепловой поток с футеровки на единицу длины печи, Вт/м;

$\Psi_{фм}$ - угловой коэффициент излучения с открытой поверхности футеровки на кокс;

$\Phi_{к.к}$ - конвективный тепловой поток к поверхности кокса на единицу длины печи, Вт/м;

$\Phi_{к.з}$ - тепловой поток, от непосредственного контакта нагретой футеровки с коксом на единицу длины печи, Вт/м.

Поскольку в системе трубчатой печи происходит сложный теплообмен, коэффициенты радиационного обмена должны быть заменены селективными. Такая система попадает под определение многозональной, в которой присутствует несколько объемных (газ, кокс) и поверхностных зон (поверхность коксового слоя, футеровка). В этой связи в таких системах может быть составлено $m + n$ уравнений для результирующих тепловых потоков для каждой из $m + n$ зон. Зональные уравнения позволяют одновременно учитывать лучистый и конвективный теплообмен [141].

В общем виде зональное уравнение теплопередачи для j -ой зоны вращающейся печи, поделенной на $m + n$ зон, может быть выражено через формулу (2.12) [48, 105]:

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{m+n-1} a_{ij}^{\Sigma} T_i^4 - a_j^{\Sigma} T_j^4 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{l_i} g_{ij} T_i - g_i T_j + Q_i = 0, \quad (2.12)$$

где a_{ij}^{Σ} и a_j^{Σ} — селективные коэффициенты радиационного обмена, Вт/К⁴;

a_{ij}^{Σ} - селективный коэффициент передачи лучистой энергии из зоны i в зону j ;

a_j^{Σ} - селективный коэффициент передачи лучистой энергии из зоны j в соседние зоны;

g_{ij} - коэффициент конвективного теплообмена между зонами i и j , Вт/К;

g_j - коэффициент конвективного теплообмена от зоны j ко всем соседним зонам, Вт/К;

l_i - количество смежных зон, контактирующих через поверхность с зоной i ;

Q_i - тепло, подводимое в зону j извне и ее внутреннее тепловыделение, Вт.

При конвективном теплообмене между объемной и поверхностной зоной коэффициенты теплообмена принимают вид (2.13) [130]:

$$g_{ij} = g_i = \alpha_{kj} F_j, \quad (2.13)$$

α_{kj} — коэффициент конвективной теплоотдачи по границе зон i и j , Вт/(м²·К);

F_T - площадь зоны конвективного теплообмена j со всеми соседними зонами, м².

Таким образом, балансовая система зональных уравнений для i -ой зоны вращающейся печи может быть записана в виде (2.14-2.17) в зависимости от принадлежности этих зон [48, 109]:

- для зон на поверхности материала;

$$\sum_k (a_{ki} T_i^4 + g_{ki} T_k) - c_{m,i} P \Delta T_{m,i} + K \Delta M_{m,i} Q_{нк}^p - Q_{п,i} = 0, \quad (2.14)$$

- для зон на поверхности футеровки;

$$\sum_k (a_{ki} T_i^4 + g_{ki} T_k) - (\pi - \beta/2) K_{л,i} \Delta L (T_i - T_0) = 0, \quad (2.15)$$

- для торцевых зон печи;

$$\sum_k a_{ki} T_i^4 - \varepsilon_\tau \sigma_0 (T_i - T_0) F_T = 0, \quad (2.16)$$

- для газовых зон;

$$\sum_k (a_{ki} T_i^4 + g_{ki} T_k) + q_i^0 + Q_{нт}^p \Delta B_i + (1 - K) \Delta M_{m,i} Q_{m,i}^p + Q_{нл}^p \Delta M_{л,i} = 0, \quad (2.17)$$

где P - производительность печи, кг/с;

$\Delta T_{m,i}$ - разность температур кокса на входе выходе из i -ой зоны, К;

$K \Delta M_{m,i}$ - угар кокса в i -ой зоне, кг/с;

$Q_{нк}^p$ - низшая теплота сгорания кокса;

$Q_{нт}^p$ - низшая теплота сгорания топлива, Дж/кг;

$Q_{нл}^p$ - соответственно низшая теплота сгорания летучих, Дж/кг;

$Q_{п,i}$ - теплопотери кокса через футеровку в i -ой зоне, Дж/кг;

β - центральный угол сегмента кокса, рад;

$K_{л,i}$ - линейный коэффициент теплопередачи для футеровки, Вт/(м·К);

T_0 - температура окружающей среды, К;

ε_τ - степень черноты торцевых зон;

F_T - площадь поверхности торцевой зоны, м²;

σ_0 - постоянная Стефана - Больцмана;

g_i^0 - сумма слагаемых, не зависящих от зональных температур конвективного теплового потока для i -ой зоны, Вт;

ΔB_i - масса сгорающего в i -ой зоне топлива, кг/с;

$\Delta M_{л,i}$ - масса сгорающих в i -ой зоне летучих веществ, кг/с;

$c_{m,i}$ - удельная теплоемкость кокса, с учетом несплошности насыпного слоя в i -ой зоне, Дж/(кг·К).

Системой уравнений (2.18) при выполнении условия (2.19) можно определить количество топлива, сгорающего на i -ом участке печи [9]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_T [i] = G_T [i + 1] \alpha' \left[\exp \left(-\frac{px[i]}{\alpha'} \right) - \exp \left(-\frac{px[i + 1]}{\alpha'} \right) \right] \\ p = \frac{\bar{k}(1 - m_0)c_0}{G_T[0]} \end{array} \right. , \quad (2.18)$$

$$\Delta l = x_{i-l} - x_i \quad (2.19)$$

где $G_T [i]$ - расход топлива для i -ой зоны;

α' - коэффициент, учитывающий избыток воздуха;

p - коэффициент, зависящий от концентрации кислорода и условий сжигания;

x - расстояние от точки ввода;

T_{Γ} - температура газового потока;

$T_{\text{в}}$ - температура воспламенения газового топлива;

\bar{k} - средняя суммарная константа скорости реакции в единице объема зоны горения;

m_0 - порозность потока газа;

c_0 - исходная массовая концентрация газа, участвующего в процессе горения;

Δl - длина участка печи.

Основной реакцией горения в печи считается реакция горения углеродсодержащих компонентов. Процесс горения углерода подчиняется кинетическим закономерностям, соответствующим рабочим температурам процесса прокаливания кокса. Концентрация кислорода в i -ой зоне, может быть рассчитана согласно формуле (2.20) [48, 164]:

$$C_{O_2}[x] = C_{O_2}[0] \exp\left(-\frac{k'Sx}{\omega}\right), \quad (2.20)$$

где $C_{O_2}[0]$ - начальная концентрации кислорода;

$C_{O_2}[x]$ - концентрации кислорода на расстоянии x ;

k' - константа скорости реакции;

S - удельная поверхность горения;

ω - скорость газового потока относительно выбранного куска кокса.

Концентрация кислорода в i -ой зоне может быть найдена по формуле (2.21):

$$C_{O_2}[i] = M_{O_2}[i]/G_{\Gamma}[i], \quad (2.21)$$

где $M_{O_2}[i]$ - количество кислорода в i -ой зоне;

$G_{\Gamma}[i]$ - текущая масса газового потока.

Угар кокса в i -ой зоне можно определить в соответствии с выражением (2.22):

$$\Delta g[i] = aG_{\Gamma}[i]\Delta C_{O_2}[i], \quad (2.22)$$

где a — стехиометрический коэффициент.

Особенность режима работы прямоток/противоток в первую очередь влияет на количество летучих, выделяющихся в i -ой зоне трубчатой печи [132, 156]. При противотоке, количество летучих в i -ой зоне можно найти из выражения (2.23):

$$\Delta c_{\text{л}}[i] = c_{\text{л}}[0] \left[\exp\left(-k_1 \frac{L - x[i + 1]}{\omega_{\text{к}}}\right) - \exp\left(-k_1 \frac{L - x[i]}{\omega_{\text{к}}}\right) \right], \quad (2.23)$$

где $\Delta c_{\text{л}}[i]$ — изменение содержания летучих в коксе в i -ой зоне.

Для прямотока, количество летучих в i -ой зоне определяется в соответствии с выражением (2.24):

$$\Delta C_{\text{л}}[i] = C_{\text{л}}[i + 1] - C_{\text{л}}[i] = C_{\text{л}0} \left[\exp(-k_1) \frac{x[i + 1]}{\omega_{\text{м}}} \right], \quad (2.24)$$

Скорость выделения летучих определяет интенсивность их горения. Количество летучих, сгорающих в i -ой зоне, можно найти из выражения (2.25):

$$\Delta z[i] = \Delta c_{\text{л}}[i] G_{\text{к}}[i], \quad (2.25)$$

где $G_{\text{к}}[i]$ – масса кокса i -ой зоне.

Реакция горения летучих прекратится, если в системе полностью израсходуется кислород, что описывается следующим условием (2.26):

$$C_{\text{O}_2}[i] = 0, H_{\text{л}}[i] = 0, \quad (2.26)$$

Чтобы процесс горения продолжался правильным образом, не вызывая чрезмерный угар целевого продукта, но позволял дожигать выделяемые летучие вещества, необходимо обеспечить выполнение условия (2.27) [157]:

$$C_{\text{O}_2}[i] \geq C_{\text{O}_2}^*, \quad (2.27)$$

где $C_{\text{O}_2}^*$ — заданная малая величина.

Таким образом, с учетом угара кокса и дожигания удаляемых летучих, текущая масса кокса в i -ой зоне трубчатой печи может быть рассчитана по формуле (2.28) [48, 164]:

$$G_{\text{к}}[i] = G_{\text{пк}} + \sum_1^{i-1} \Delta g[i] + \sum_1^{i-1} \Delta c_{\text{л}} G_{\text{к}}[i], \quad (2.28)$$

где $G_{\text{пк}}$ — количество выгружаемого из печи - прокаленного продукта, выгружаемого из печи.

2.7 Методика поиска оптимального технологического режима работы трубчатой вращающейся печи для проведения прокалки кокса

Оптимальный технологический режим применительно к конкретной трубчатой печи подразумевает выбор гранулометрических характеристик сыпучего материала, температурного профиля в материале по длине печи и скорости его движения, через которую задается время пребывания кокса в горячей зоне данной печи. Для решения этой задачи потребуются изучить кинетику реакций и построить математическую модель многостадийного процесса, протекающего при прокаливании кокса.

Кинетику происходящих с коксом химико-физических процессов можно описать при помощи уравнения Аррениуса, которое позволяет описать зависимость константы скорости химической реакции k от температуры T [109]. В общем виде, уравнение Аррениуса (2.29) задается следующим образом:

$$k(T) = A \cdot e^{-Ea/RT}, \quad (2.29)$$

где k – определяет зависимость константы скорости химической реакции « k » от температуры T ;

A – частотный фактор, характеризующий частоту столкновений вступающих в реакцию молекул;

e – число Эйлера;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К*моль);

T – абсолютная температура, К.

Математическая модель процесса прокаливания позволяет определить оптимальный температурный профиль путем решения соответствующей оптимизационной задачи. В качестве критерия оптимизации процесса прокаливания может быть выбрана потеря массы исходного товарного нефтяного кокса («сырого кокса») на выходе из вращающейся печи [152, 158].

Критерий оптимального управления процессом прокалики кокса в противоточной вращающейся печи можно сформулировать как (2.30) при условии (2.31-2.35) [48]:

$$Q_{\Sigma} = \min, \quad (2.30)$$

$$\int_0^t G_{\text{КВ}}(t) dt \geq G_{\text{КВ}}^*; d_{\text{П}} \geq d_{\text{П}}^*; \rho \leq \rho^*; \Delta p = \Delta p_{\text{max}}, \quad (2.31)$$

$$T(l) = T^*(l) = \text{var}, \quad (2.32)$$

$$G_{\text{Г}} = G_{\text{Г}}^*(l) = \text{var}, \quad (2.33)$$

$$G_{\text{К}} = G_{\text{К}}^*(l) = \text{var}, \quad (2.34)$$

$$G_{\text{В}} = G_{\text{В}}^*(l) = \text{var}, \quad (2.35)$$

где Q_{Σ} – суммарные потери по коксу при прокалике;

$G_{\text{КВ}}$ – производительность печи;

$d_{\text{П}}$ – пикнометрическая плотность;

ρ – электропроводность;

Δp – перепад давления; \bar{T} – температура; l – длина печи;

$G_{\text{Г}}$ – производительность по газу;

$G_{\text{К}}$ – производительность по коксовой шихте;

$G_{\text{В}}$ – производительность по воздуху.

Определить значение Q_{Σ} можно в процессе термоаналитического исследования. Задание температурного профиля по длине печи осуществляется через функцию (2.36):

$$u = T(l), \quad (2.36)$$

Критерий оптимизации выражается через потерю массы твердой шихты вдоль печи. Таким образом, управляющей переменной является управляющая функция $T(l)$ [160]. Как правило, эта задача сводится к вариационному исчислению. Если представить искомый оптимальный температурный профиль в виде кусочно-линейной аппроксимации управляющей

функции по длине печи, то можно перейти от вариационной задачи к задаче поиска экстремума функции нескольких переменных в допустимой области изменения температур (2.37) [45]:

$$T_{i \min} \leq T_i \leq T_{i \max}, \quad (2.37)$$

Управляющие переменные (т.е. температура в определенных точках и координаты этих точек) должны быть найдены из заданного диапазона температур. Для каждого шага ограничения температурного профиля устанавливаются отдельно. Это типичная задача поиска экстремума с ограничениями, сформулированными в виде неравенств. Для решения такой задачи может быть применен метод нелинейного программирования [105].

2.8 Подготовка лабораторных образцов электродов

Одной из задач диссертационного исследования было получение опытных образцов электродов, которые отдавались на исследование в лабораторию входного контроля при действующем производстве. Опытные образцы электродов, произведенные с использованием приготовленных электродных масс, были получены в соответствии со схемой, изображенной на рисунке 2.2.

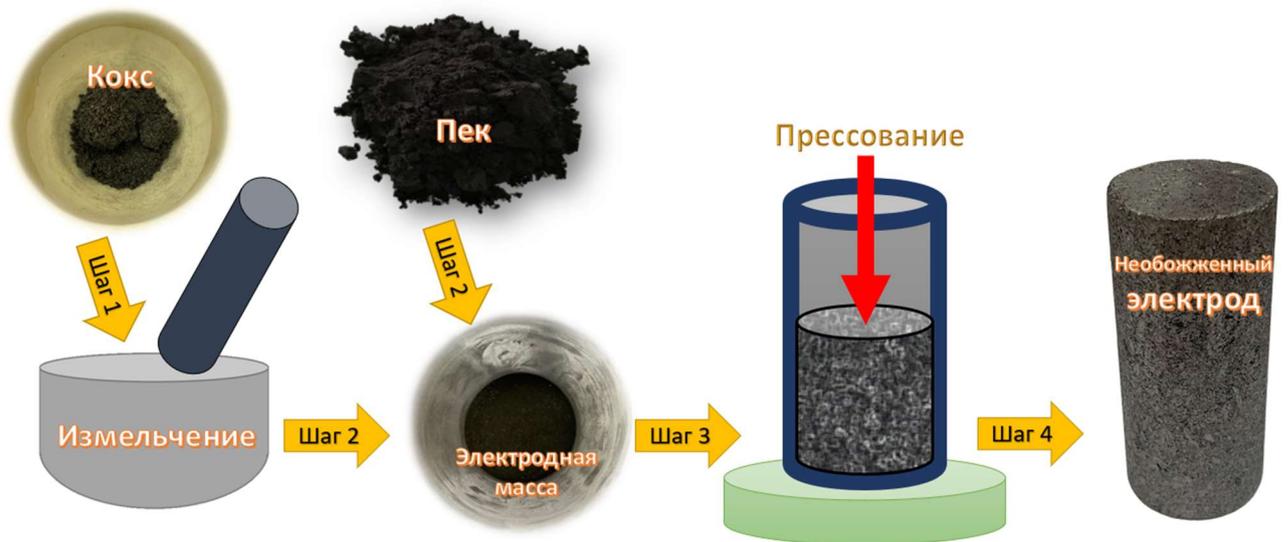


Рисунок 2.2 - Схема производства зеленых образцов электродов

Электродные массы готовили на основе прокаленного нефтяного кокса марки КЗ и каменноугольного пека марки Б в соотношении 85% и 15% соответственно. На первом этапе гранулы прокаленного кокса были измельчены до фракции $-0,5 \dots +0,3$ мм. На втором этапе была приготовлена электродная масса из смеси кокса и пека, которую засыпали в трубу. С использованием лабораторного пресса оказывали физическое воздействие засыпанную в трубу электродную массу, чем имитировали работу прошивного пресса. Обжиг полученных образцов электродов проводили в муфельной печи в течение 2 часа при температуре 1100°C в коксовой

засыпке, чем создавали восстановительную атмосферу. Полученные образцы отдавали на дальнейшее исследование [99, 116].

2.9 Методология испытания электродных масс и образцов электродов для эксплуатации в металлургических печах

Электроды на основе углеродных материалов в настоящее время являются наиболее доступными продуктами, которые обладают высоким уровнем электропроводности и способностью поддержания высокого уровня тепла в переработке рудных материалов. В соответствии с существующей традиционной схемой производства угляграфитовых электродов для металлургических печей (рисунок 2.3) удастся производить электроды удовлетворительного качества, однако оно может быть существенно улучшено.



Рисунок 2.3 - Традиционная схема производства электродов по стадиям

В настоящее время происходит активное развитие технологий производства графитированных электродов на основе кокса с упорядоченной структурой (высокая степень анизотропии), с повышением их качества для соответствия современным требованиям и международным стандартам. При изменениях технологических условий, энергетического режима и режима эксплуатации может происходить изменение структуры и свойств электродов. Эволюция макро- и микроструктуры на каждом этапе обработки электродных масс после модифицирования, прокаливания и экструзии, в конечном итоге, формирует комплекс необходимых свойств электрода в условиях плавки в экстремальных условиях высокотемпературной и химически агрессивной среды. Новые подходы в технологии плавки в современных печах большого объема и повышенной мощности приводят к более быстрому нагреву электродов за счет электрической дуги, чем в печах малой емкости и лабораторном оборудовании и требуют значительного повышения устойчивости электродов к термическим и механическим

воздействиям. Повышение эффективности работы печей приводит к снижению величины потребления графитированных электродов на тонну произведенной продукции (удельного расхода).

В работе при помощи спроектированной и собранной установки карботермического восстановления будут изучены особенности поведения электродов в руднотермических печах, и, в частности, в производстве металлургического кремния при их использовании в различных температурных интервалах [50, 51]:

- Интервал температур 25-200°C – замыкание нижней части электрода «подошвы» на слой шихты («постель») (кварц и древесный уголь) после подачи амперной нагрузки. На этой стадии во время перегрева торцевой части при превышении допустимой нагрузки на шихту (слой кварца и восстановителя) со стороны электрода, образуются трещины по всему его краю;

- Интервал температур 250-400°C – замыкание нижней части электрода на шихту с нагревом верхних слоев шихты при подаче амперной нагрузки. На этой стадии происходит интенсивное выделение влаги с образованием паровоздушной смеси с легкими частичками активного углерода (пыль древесного угля), которое сопровождается частичным окислением верхней части электрода;

- Интервал температур 500-950°C – отрыв электрода от нагретой части шихты с образованием дуги и ее постепенным регулированием в соответствии с подаваемой амперной нагрузкой от трансформатора. На этой стадии по причине интенсивных пылегазовых потоков происходит окисление боковой поверхности, и увеличивается глубина микротрещин;

- Интервал температур 1200-1650°C рабочий режим плавки замыкание нижней части электрода на «зеркало» расплава. На этой стадии по причине физико-химических процессов взаимодействия с пылегазовой средой и продуктами сгорания происходит сублимация электрода особенно в реакционной зоне расплава. Ввиду своего участия в электрохимическом процессе руднотермической плавки электрод будет постепенно расходоваться, поэтому на этой стадии происходит медленное разрушение по участкам образовавшихся микротрещин и осыпание боковых сторон электрода. Важно отметить, что температура в очаге электрической дуги поднимается до 2000-2500°C. На практике, предельная температура эксперимента - 2000°C [85];

- Интервал для снижения температуры 1650-1200°C – окончание плавки, и слив расплава кремния с извлечением электродов и их частичным остыванием. На этой стадии при перепаде температур, и при контакте с атмосферой печи происходит увеличение размера трещин. В некоторых случаях это может привести к расслоению электрода с образованием крупных сколов, особенно в торцевой части электрода.

Из литературного обзора известно, что основными видами факторами, оказывающими влияние на фактический срок службы электрода, считаются их повреждения, вызываемые физическими воздействиями и химическими реакциями с участием углерода электрода [117].

Ожидается, что разрушения, наблюдающиеся в процессе эксплуатации электрода на макроуровне, также должны проявляться и на микроуровне [120]. На микроскопическом уровне, поверхность отработанного электрода с характерными разрушениями будет выглядеть следующим образом (рисунок 2.4).

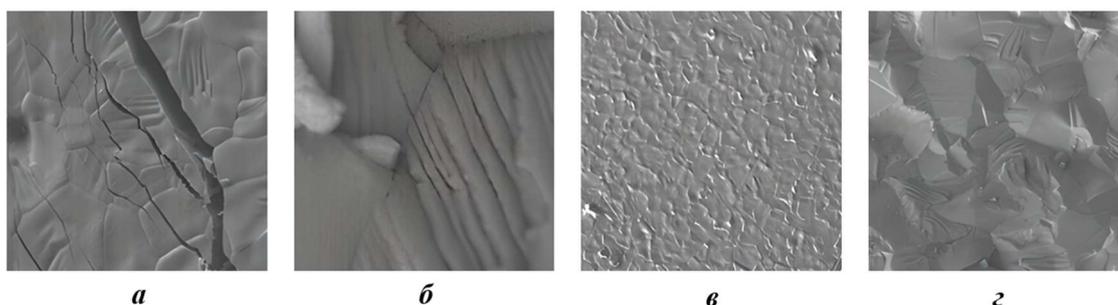


Рисунок 2.4 – Типичные участки поверхности отработанного электрода печи РТП с характерными разрушениями и дефектными структурами: а – трещины и начало расслоения электрода; б – трещины продольные; в – эффект сублимации; г – очаги выгорания и окисления электрода [91]

На этапе образования дуги и начала горения верхних слоев шихты должно происходить выгорание и осыпание боковых сторон электрода, что должно проявляться в изменении геометрических размеров электрода от его исходных значений. Также, как признаки разрушения электрода могут наблюдаться расслоения (поперечные), сколы, окисление поверхности, трещины (продольные) и сублимация в нижней части электрода.

Характерные ожидаемые разрушения электрода представлены на иллюстрации (рисунок 2.5).

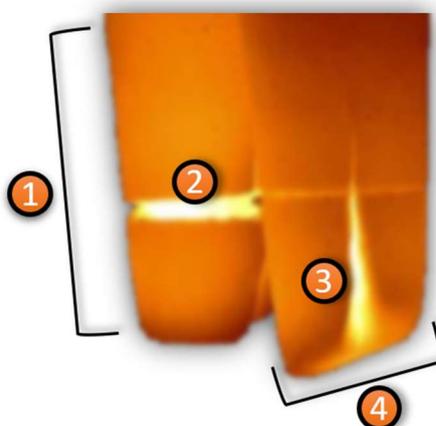


Рисунок 2.5 - Потенциально наблюдаемые разрушения электрода стандартного типа при его извлечении из шахты печи после плавки: 1 – выгорание и осыпание сторон; 2 – поперечные расслоения и сколы; 3 – трещины продольные; 4 – сублимация поверхности [117].

Для сравнительной оценки, полезным является создание математической 3D модели электрода с использованием ПО ANSYS 2021 R1, демонстрирующей нагрев электрода на различных стадиях, и анализе его работы при погружении в расплав с регистрацией всех разрушений.

2.10 Выводы ко второй главе

В главе были рассмотрены основные материалы, применяемые для производства электродных масс и электродов. Описаны характеристики использованных в работе нефтяного кокса, каменноугольного пека, а также углеграфитовых электродов. Приведена классификация образцов нефтяных коксов по микроструктуре, в соответствии с которой проводится оценка электродных масс, полученных после термофизической обработки при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Определено, что моделирование с использованием математического аппарата и кинетики реакции прокаливания можно получить кинетический и температурный профили для трубчатой печи. Необходимую температуру и время прокаливания сырого кокса, а также прогнозируемую потерю массы образцов предлагается определять в лабораторных условиях путем их исследования с применением методов термического анализа. Качество проведения процедуры прокаливания предлагается оценивать по фактической потере массы сырого кокса. Термическая обработка кокса сопровождается удалением из него остаточных летучих и ростом его кристаллов, что может быть подтверждено при помощи рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии.

Установлено, что свойства и характеристики прокаленного кокса будут влиять на качество электродной массы, а значит и получаемых из них электродов. В ходе проведенного исследования были изучены особенности эксплуатации электродов в процессе выплавки металлургического кремния в руднотермических печах, а также механизм их разрушения, основной причиной которого считается неудовлетворительное качество прокаленного кокса. Дальнейшее исследование будет направлено на улучшение физико-химических свойств кокса, используемого в производстве углеграфитовой продукции, и, в частности, электродов.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА В ТРУБЧАТОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ НА КАЧЕСТВО ЭЛЕКТРОДНОЙ МАССЫ

Прокаливание различных углеродсодержащих материалов в инертной среде обычно проводят для улучшения их свойств и подготовки к дальнейшему использованию – получению углеродных материалов или графитовых электродов, восстановлению оксидов металлов или кремния в карботермических процессах и др. При прокаливании в определенных условиях эти материалы могут быть очищены от некоторых вредных примесей как, например, сера, которые могут быть частично удалены под воздействием высоких температур. В результате получается пористый материал с более высоким содержанием углерода, значительно меньшим содержанием летучих веществ и примесей, более активный в твердофазных реакциях, а также с лучшими электрофизическими характеристиками [137]. Дальнейшая термическая обработка позволяет получить менее пористый материал с высокой проводимостью, который устойчив к окислительным реакциям. Прокаливание кокса обычно проводят в специальных печах различного типа. Для этого процесса используют три вида печей – трубчатые вращающиеся печи, электрические кальцинаторы и ретортные печи. Несмотря на то, что качество продукта после электрокальцинаторов, как правило, оказывается выше, вращающиеся (барabanные) печи более распространены в промышленности, поскольку они имеют более высокую производительность [14]. В любом случае, исходные характеристики сырья и особенности его прокаливания являются ключевыми параметрами для выбора оптимальных условий функционирования промышленного аппарата.

Для получения продукта заданного качества нефтяной кокс должен быть правильно подготовлен и, при необходимости, дополнительно модифицирован. В России наблюдается нехватка высококачественного нефтяного кокса, поэтому угольный кокс до сих пор широко используется для различных целей, в том числе для формирования электродов. В данной главе рассматривается методика определения характеристик товарного нефтяного кокса и дальнейшей модификации его свойств для карботермического применения и производства электродов. Из-за заметного количества остаточных летучих веществ товарный нефтяной кокс не всегда может быть использован непосредственно для формирования электродов.

На территории РФ только три НПЗ (Волгоградский, Омский и Ангарский) выпускают кокс (суммарный объём чуть более 500 тыс. т/год) с показателями, удовлетворяющими требованиям алюминиевой и кремниевой промышленности. На Челябинском электродном заводе (входит группу Элб) с 1996 года выпускаются графитированные блоки, основной

компонент которых — прокаленный во вращающейся печи пиролизный кокс Волгоградского НПЗ.

3.1 Определение температурных интервалов процессов окисления кокса

Нефтяные коксы обычно получают из высокоароматических вторичных газойлей каталитического крекинга или остатков газойля и тяжелых остатков пиролиза в полупериодическом режиме в специальных больших реакторах. После этого «зеленый» нефтяной кокс прокаливают при высокой температуре (более 1000°C) в трубчатых печах. Правильный режим прокаливания является ключевым параметром, отвечающим за конечные характеристики кокса. Для оценки специфических характеристик петкокса был проведен ряд тестов.

Сначала образец сырого кокса был испытан на устойчивость к окислению на воздухе в сопоставимых условиях с применением методики TG/DTG/DSC [159]. Были найдены температурные интервалы окисления и проведена оценка количества золы. Доказано, что количество золы в пределах погрешности определения близко к нулю ($0 \pm 0.25\%$). На рисунке 3.1 показана экспериментальная кривая скорости изменения массы (DTG) и потери массы (TG) по температуре

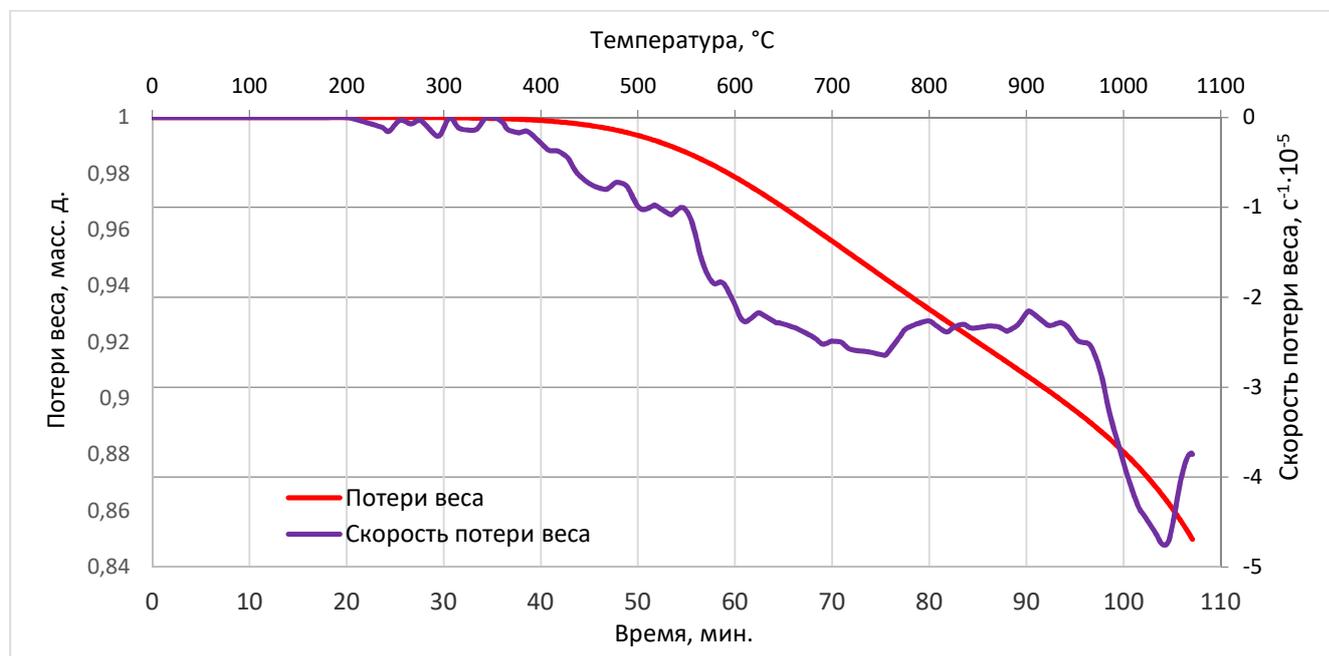


Рисунок 3.1 - Прокалка в инертной атмосфере. Скорость нагрева 10°C/мин. Скорость потери массы (DTG, мин⁻¹ × 10⁵) и потери массы (TG, масс. д.) как функция температуры T (°C) для волгоградского нефтяного кокса

Кинетические измерения были проведены с использованием термоанализатора Labsys evo (SETARAM Instrumentation). Была измерена скорость потери массы (DTG, мин⁻¹ × 10⁵) в зависимости от температуры T (°C). Прокаливание проводилось в инертной атмосфере. Был

использован линейный режим нагрева со скоростью нагрева $\beta = 10.0^\circ\text{C мин}^{-1}$. Для исследования процесса прокаливания использовалась динамическая атмосфера азота (расход $20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$).

Для исследования окислительной стабильности коксов применялась статическая воздушная атмосфера. Была измерена скорость изменения массы (TG) (масс. д.) и скорость потери массы (DTG, $\text{с}^{-1} \times 10^{-4}$) в зависимости от температуры $T(^\circ\text{C})$. На рисунке 3.2 приведены кривые изменения массы (TG) и скорости изменения массы (DTG) в зависимости от температуры в процессе окисления в термоанализаторе на воздухе.

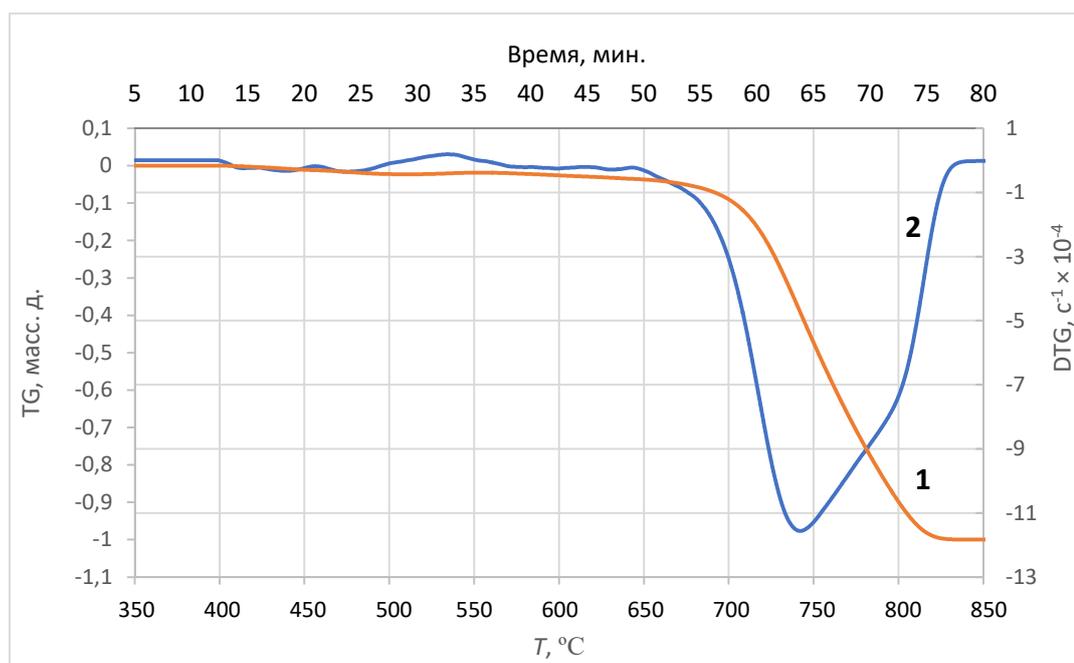


Рисунок 3.2 - Окисление на воздухе. Скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изменение массы (1) и скорости потери массы (2) в зависимости от T ($^\circ\text{C}$) для исходного нефтяного кокса

Результаты исследования подтвердили, что в Волгоградском коксе марки КЗ практически отсутствует зола, поскольку потеря массы составила более 99,9% от исходной. Значит такой кокс может быть использован для производства электродной продукции.

В результате термоаналитического исследования было установлено, что при нагревании образца исходного нефтяного кокса до 1200°C общая потеря массы составляла около 15%, что является довольно значительной величиной и говорит о том, что данный нефтяной кокс перед дальнейшим использованием должен быть прокален [157].

Основные свойства нефтяного кокса могут быть существенно модифицированы в зависимости от его конкретного применения. Так, дополнительное прокаливание до потери массы 10% делает этот кокс более активным в химических реакциях (например, для использования в пирометаллургических процессах) по сравнению с исходным коксом за счет улучшения его пористой структуры, а более глубокое прокаливание, с потерей массы 15% и

более, делает кокс стойким к окислению по сравнению с исходным коксом, такой кокс может быть использован в качестве материала для производства электродных масс.

3.2 Исследование кинетики прокаливания нефтяного кокса

Следующая задача заключалась в нахождении оптимального технологического режима процесса прокаливания кокса в трубчатой вращающейся печи. Для решения этой задачи на основании экспериментальных данных по кинетике процесса прокаливания был использован программный пакет ReactOp Cascade v 3.20 для разработки структуры кинетической модели и решения обратной кинетической задачи по массивам экспериментальных данных. Для кинетического моделирования реакции прокаливания была применена кинетическая модель, включающая 3 реакции модель N-го порядка. Исходный кокс при прокаливании образует два вида газа коксования (Gas1 и Gas2), а оставшаяся твердая фаза в результате превращается в прокаленный кокс ('COKE'), всего компонентов модели – 4.

Кинетическая модель процесса прокаливания кокса в общем виде может быть записана в виде следующей системы химических реакций (3.1-3.3):



где C_{raw} - исходный («сырой») кокс, подлежащий физико-химической модификации;

Gas_1 - газ коксования (1), в основном содержащий водород (H_2);

Gas_2 - газ коксования (2), содержащий метан и другие остаточные летучие углеводороды (CH_4 , C_nH_{2n} $n=2\dots5$);

COKE - прокаленный улучшенный кокс [160, 161].

Потеря массы зеленого кокса и выход летучих может быть выражена через начальную концентрацию исходного продукта и скорости протекания химических реакций по стадиям (3.4-3.6):

$$r_1 = k_1 \cdot c_1^{n_1}, \quad (3.4)$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_1^{n_2}, \quad (3.5)$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_1^{n_3}, \quad (3.6)$$

где r_1, r_2, r_3 - скорости реакций по стадиям;

k_1, k_2, k_3 - константы скорости;

c_1 - текущая концентрация исходного кокса, равная $1-\alpha$ (при $\alpha=0\dots1$).

Скорости реакций по компонентам-участникам процесса прокаливания описываются следующими уравнениями (3.7-3.10):

$$R_{(1)} = -r_1 - r_2 - r_3, \quad (3.7)$$

$$R_{(2)} = +r_1, \quad (3.8)$$

$$R_{(3)} = +r_2, \quad (3.9)$$

$$R_{(4)} = +r_3, \quad (3.10)$$

Найденные кинетические параметры реакций выхода летучих и водородсодержащего газа для исследуемого кокса представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Кинетические параметры реакций

Коэффициент	Реакция 1	Реакция 2
$\ln(K_0)$, мин ⁻¹	12,51	4,26
Энергия акт. E, кДж/моль	199,24	72,68
$n_i(C_{raw})$, dimless	1	33,23

Процедура решения обратной кинетической задачи заключалась в определении кинетических параметров по экспериментальным данным в результате минимизации суммы квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными (т.е. сформированными за счет решения по выбранной кинетической модели) данными. Эта величина является комплексной функцией набора всех кинетических параметров, поэтому задача ее определения состоит в нахождении минимального значения функции многих переменных [91, 92]. В результате решения задачи нахождения минимума функции рассогласования была получена хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными кинетическими кривыми, представленная на рисунке 3.3.

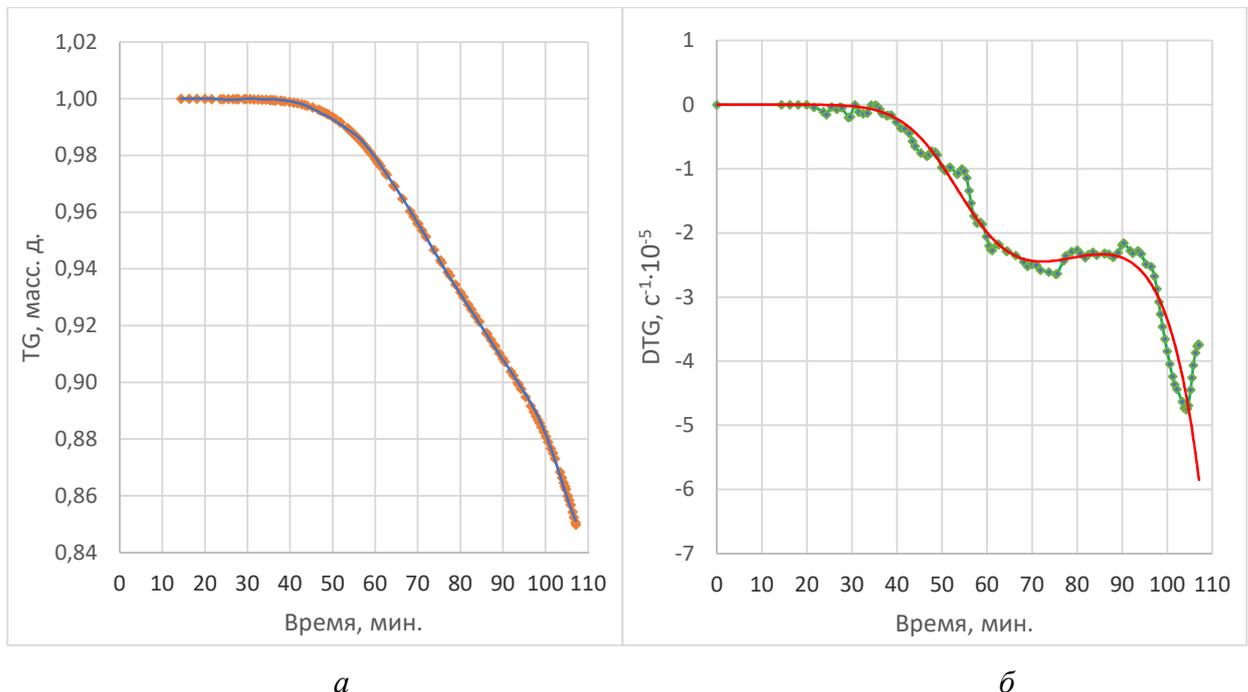


Рисунок 3.3 - Результаты кинетического анализа реакции прокалывания волгоградского нефтяного кокса в инертной атмосфере. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) потеря массы (TG) (а) и скорость потери массы (DTG) (б). Трехстадийная формальная модель N-го порядка.

Разность температур между пламенем горения топлива и твердым материалом является движущей силой теплопередачи в трубчатой печи. В зоне прокалывания температура должна

быть строго определенной. Любой чрезмерный перегрев может вызвать ненужное скопление и агрегацию мелких частиц в сыпучем материале. Анализ результатов моделирования показал, что поведение температурных профилей для газовой фазы и твердого материала в процессе прокаливания кокса соответствует этим основным ограничениям, описанным в литературе.

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

Потеря массы кокса на выходе из трубчатой вращающейся печи должна составлять 10%, если нужен активный материал для проведения карботермических процессов, или 15%, если необходим материал для изготовления электродов, что было определено в ходе термоаналитического исследования.

Требуемые температуры в определенных точках по длине печи должны быть найдены из технологически определенного диапазона температур. Для каждого шага ограничения температурного профиля были установлены отдельно. Для решения задачи поиска экстремума с ограничениями, сформулированными в виде неравенств, был применен метод нелинейного программирования. Решение задачи было реализовано в программном пакете ReactOp. Температурный профиль твердой фазы – управляющая переменная, которая была определена путем решения оптимизационной задачи. На следующей стадии исследования кинетическая модель реакций прокаливания вводилась в модель трубчатой печи и определялись оптимальные условия для протекания процесса прокаливания нефтяного кокса. Последовательно применяли две модели для описания вращающихся печей:

1) Стандартная модель реактора идеального вытеснения без теплообмена и с заданным температурным режимом. По этой модели дается оценка длины печи, скорости движения материала, толщины слоя и диапазона режимов нагрева.

2) Модифицированная модель реактора идеального вытеснения с теплообменом. Такая модель позволяет определить температурный режим материала при заданной скорости его движения, потерю массы по исходному коксу на выходе и выход прокаленного кокса.

На данном этапе исследования в рамках поставленной задачи было изучено, как именно изменение температуры влияет на потерю массы кокса при прокаливании. Были рассмотрены модельные температурные профили, при которых температура возрастает с постоянной скоростью по длине трубчатого реактора. В качестве базовой температуры прокаливания рассматривался диапазон температур 1100-1350°C [61], что соответствует рекомендованной температуре прокаливания сырого нефтяного кокса, согласно справочной литературе. Перед проведением дальнейших исследований требовалось убедиться, что предложенного

температурного режима достаточно для проведения процедуры прокалики зеленого кокса с получением продукта заданного качества. Графики, описывающие рассмотренные температурные профили представлены на рисунке 3.4.

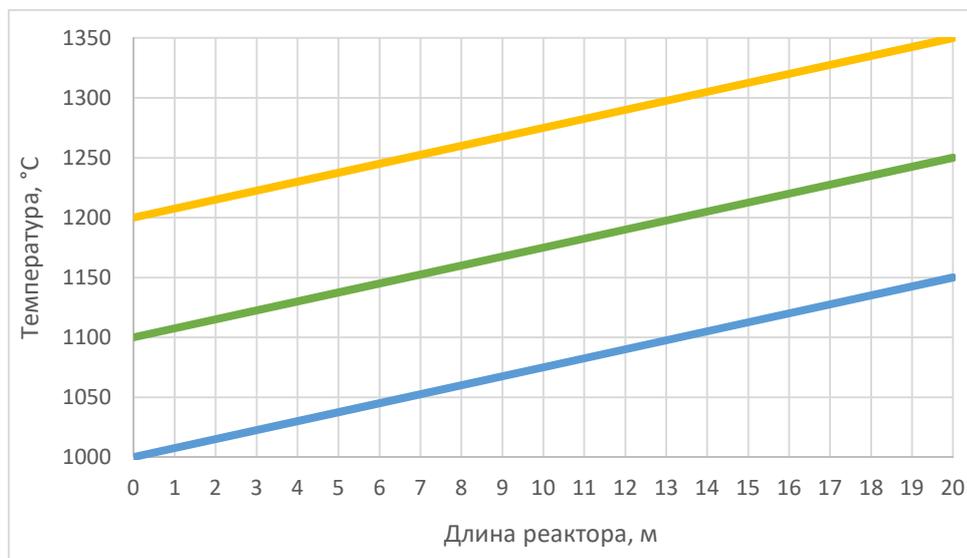


Рисунок 3.4 – Модельные температурные профили твердой фазы для начального процесса прокаливания 1000–1150°C, 1100–1250°C, 1200–1350 °C.

Каждый из рассматриваемых температурных профилей $T(l)$ был введен в математическую модель процесса в печи. Результаты моделирования при обозначенных температурных профилях печи приведены ниже. При диапазоне температур 1000–1150°C почти не наблюдается выход водородсодержащего газа (рисунок 3.5).

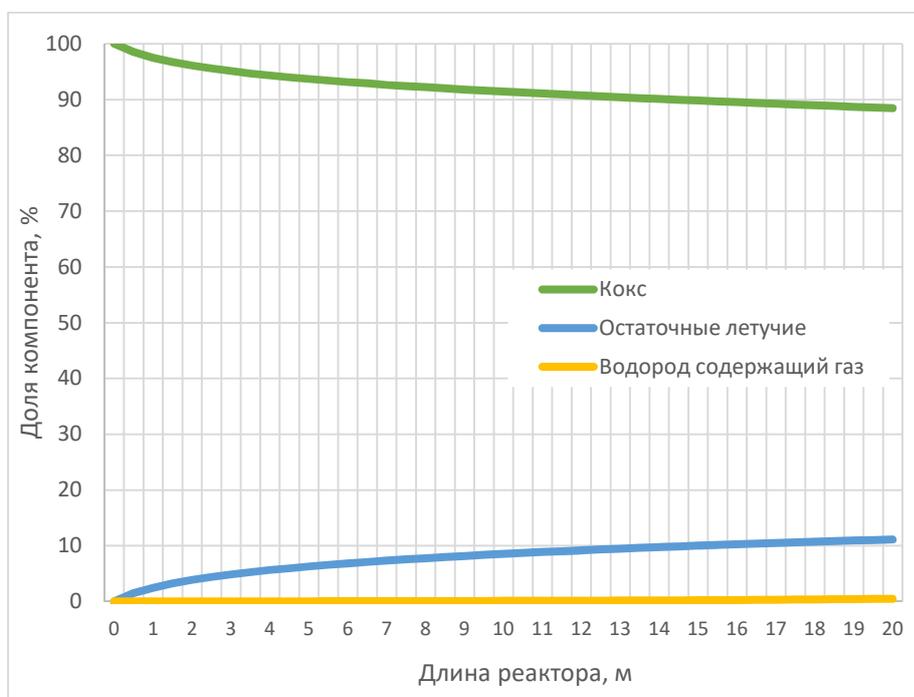


Рисунок 3.5 - Конверсионные профили компонентов вдоль печи на интервале температур 1000–1150°C.

В случае с диапазоном температур 1200–1350°C наблюдается активная потеря массы прокаливаемого кокса (рисунок 3.6).

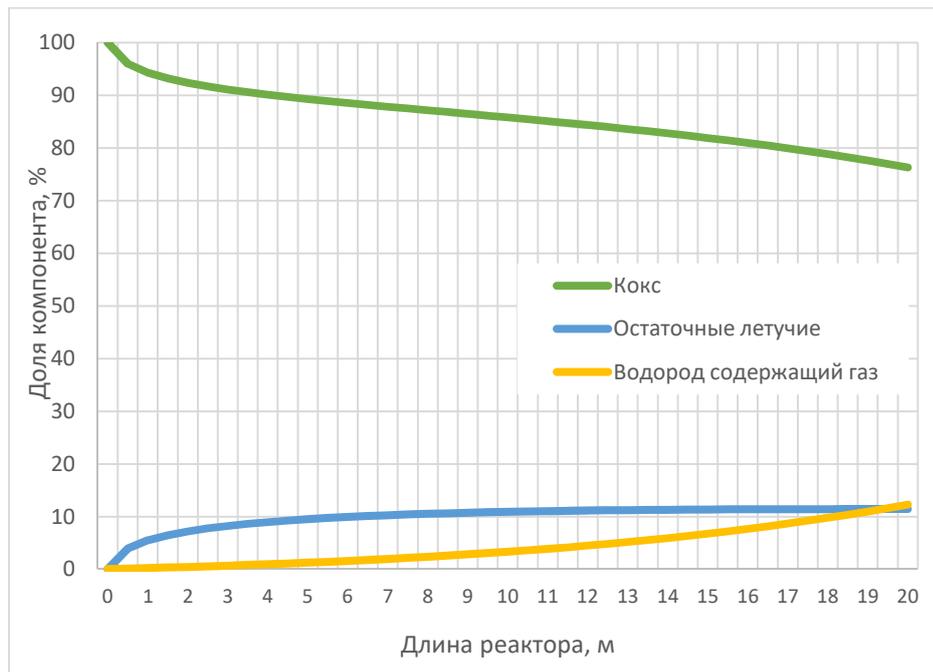


Рисунок 3.6 - Конверсионные профили компонентов вдоль печи на интервале температур 1200–1350°C.

Лучший результат был получен для диапазона температур 1100–1250°C (рисунок 3.7).

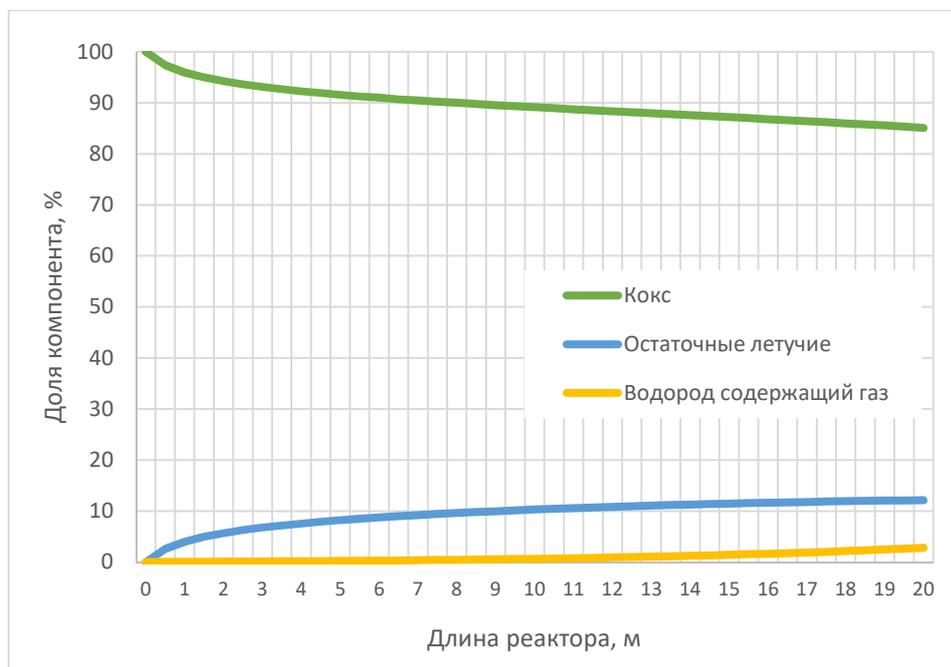


Рисунок 3.7 - Конверсионные профили компонентов вдоль печи на интервале температур 1100–1250°C.

Подзадача поиска оптимального температурного профиля $T(l)$ в линейном приближении была успешно решена. Решение прямой задачи позволило определить линейный конверсионный

профиль вдоль печи, описывающий потерю массы кокса при прокаливании, выход остаточных летучих и водородсодержащего газа в заданных интервалах.

Для достижения конечной потери массы коксовой шихты в 15% от исходного значения, расчетное значение линейной скорости движения сыпучего материала в реакторе должно составлять $0,30 \text{ м} \cdot \text{мин}^{-1}$, при возрастании температуры прокаливания коксовой шихты от 1100°C у точки ввода до 1250°C на 20-м метре реактора. Проведение технологической операции в интервале температур $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ при прочих равных условиях нецелесообразно, поскольку в этом случае потеря массы по прокаленному продукту составит 13%, и выход остаточных летучих и водородсодержащего газа также будет меньше. Качество прокаленного продукта не будет соответствовать заданным показателям. При прокаливании кокса в интервале температур $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ прогнозируется потеря массы в 23% по прокаленному продукту, что говорит о фактически полном выходе остаточных летучих и чрезмерном угаре кокса [157].

3.3 Экспериментальное исследование качественных характеристик прокаленного кокса

Для того, чтобы обосновать условие необходимой и достаточной 15% потери массы зеленого кокса в процессе прокаливания были проведены ряд тестов по измерению теплопроводности образцов кокса до и после проведения процедуры прокаливания при использовании анализатора теплопроводности ТНВ (Linseis, Германия). Результаты измерений приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2 - Теплопроводность образцов кокса до и после прокаливания

Теплопроводность образцов			
№ измерения	Зеленый кокс, Вт/(м·К)	Темп. прокалики 1100°C , Вт/(м·К)	Темп. прокалики 1200°C , Вт/(м·К)
1	0.1021	0.2196	0.2306
2	0.1143	0.2156	0.2303
3	0.1147	0.2158	0.2303
4	0.1149	0.2158	0.2304
5	0.1142	0.2157	0.2302
Среднее	0.1120	0.2165	0.2307

Результаты тестов подтвердили, что после процедуры прокаливания в заданном диапазоне температур $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, показатели теплопроводности возрастают примерно в два раза, что также должно говорить об увеличении скорости кристаллизации и формирования структуры образца.

Для оценки влияния процедуры прокаливания сырого кокса на изменение его состава был использован метод ИК-спектроскопии (FTIR spectroscopy). При проведении прокаливания из кокса удаляются остаточные летучие углеводороды, водород и гетероатомные соединения в результате реакций крекинга и пиролиза по связям C-C, C-H, C-S, C-N. На базе Лаборатории калориметрии и спектроскопии Санкт-Петербургского горного университета был проведен ряд спектральных анализов для соответствующих образцов сырого и прокаленного кокса (ИК-спектрометр IRAffinity-1, Shimadzu, Япония).

Для анализа была использована стандартная методика с приготовлением таблеток из смеси бромида калия и исследуемого образца кокса в различных пропорциях. Количество КВг для каждой таблетки оставалось постоянным (~300 мг), количество кокса варьировалось в диапазоне от 0,5 мг до 20 мг. Измерения проводили в диапазоне волновых чисел 400-4000 см^{-1} , с шагом 2 см^{-1} , 40 сканирований на каждый спектр.

Анализ экспериментальных данных показал, что при использовании большой концентрации кокса (более 10 мг) наблюдается значительное фоновое поглощение ИК-излучения, и разрешенный спектр на образцах не наблюдается (рисунок 3.8).

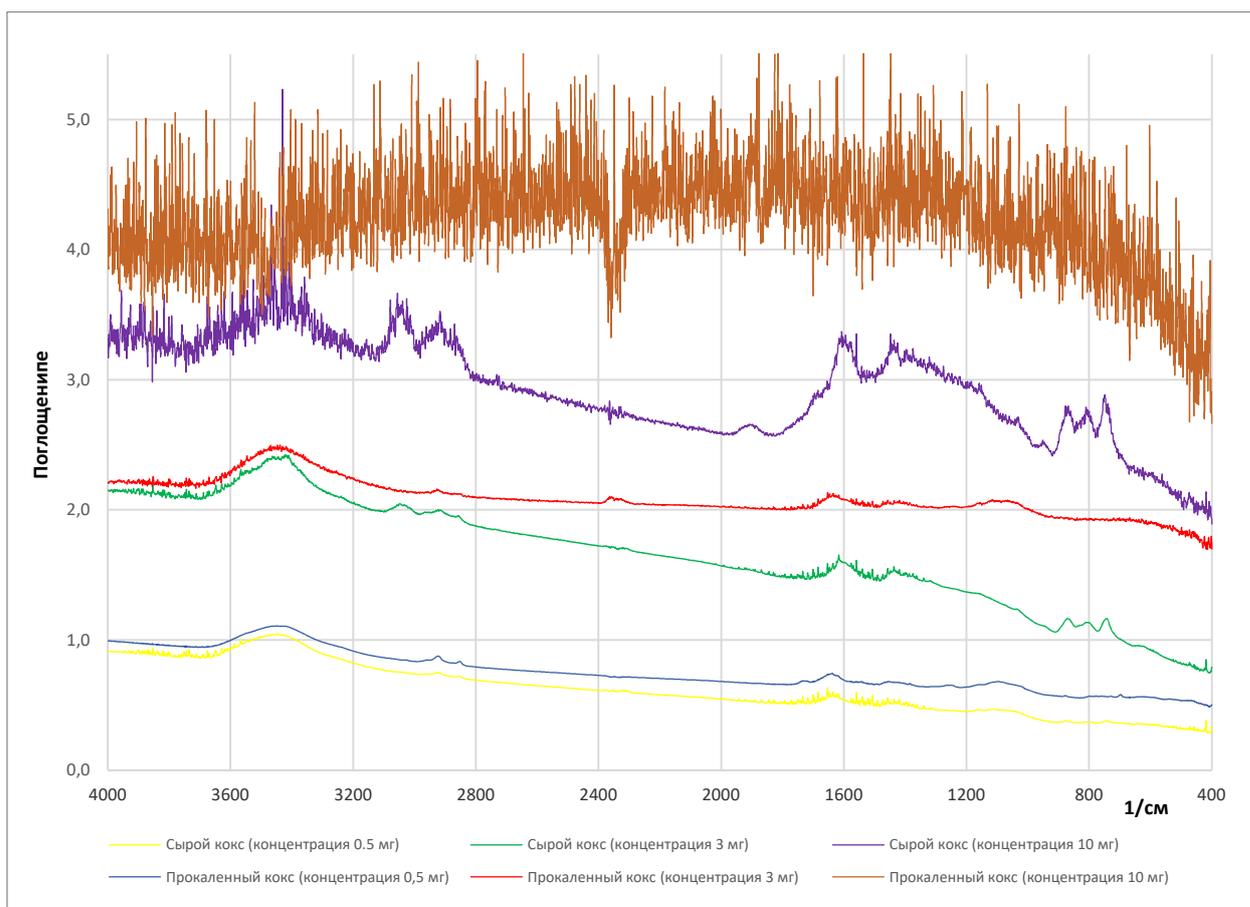


Рисунок 3.8 - Результаты ИК спектроскопии при исследовании образцов сырого и прокаленного кокса (таблетки 300 мг КВг и 20 мг кокса).

При низкой концентрации кокса в таблетке (менее 3 мг на 300 мг КВг) также нельзя качественно оценить наличие либо отсутствие различных функциональных групп в образцах кокса в результате прокаливания. Оптимальными условиями для получения спектров с отчетливыми полосами поглощения по функциональным группам оказались концентрации 3 и 10 мг на 300 мг КВг (рисунок 3.9). Для характеристики сырого кокса лучше подходит концентрация 10 мг, а для прокаленного – 3 мг.

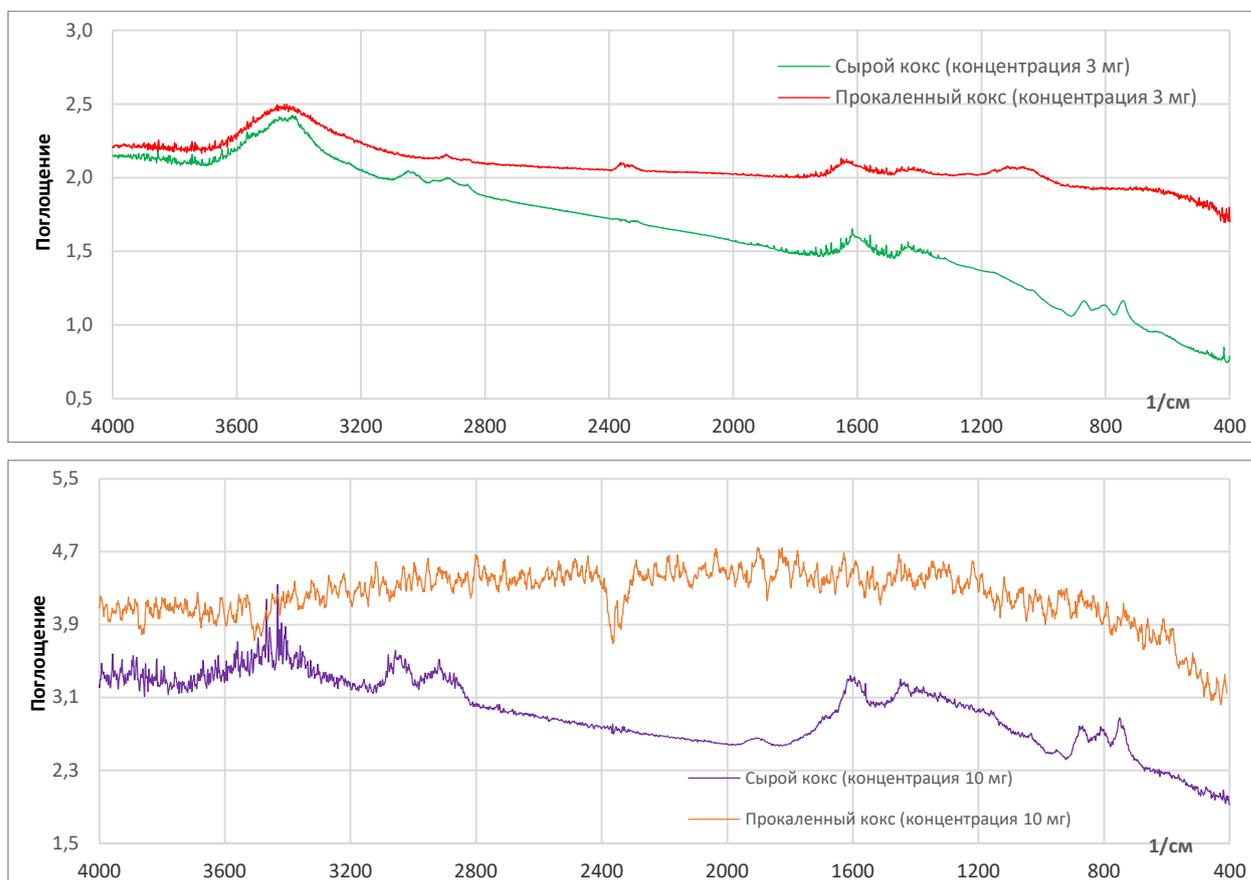
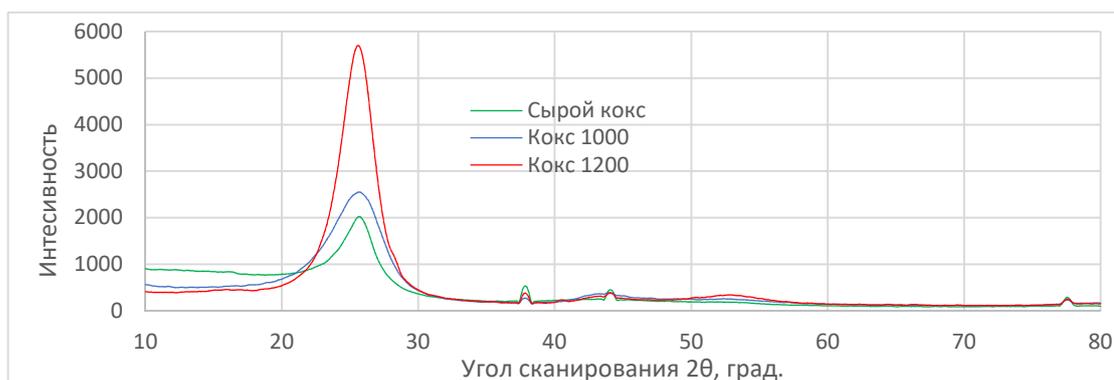


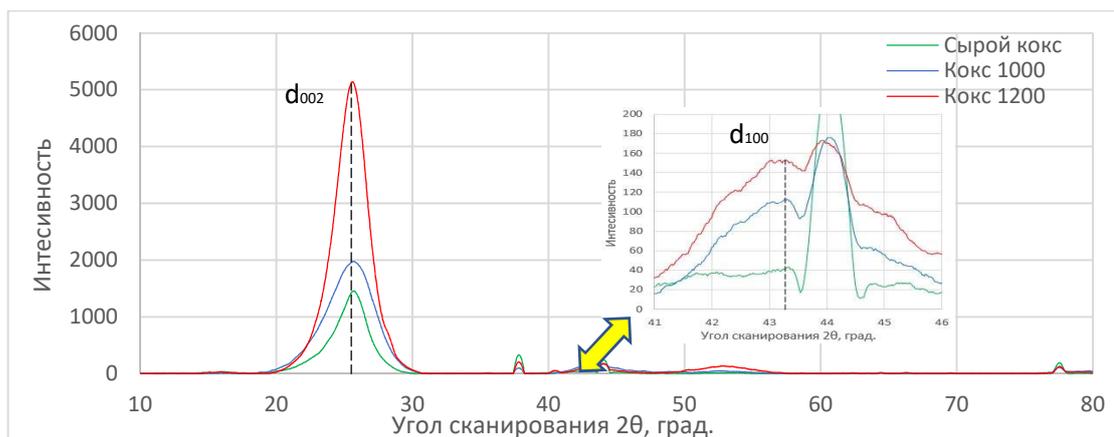
Рисунок 3.9 – Отфильтрованные ИК-спектры образцов сырого и прокаленного кокса для 10 мг навески кокса (фиолетовый и оранжевый, таблетки 300 мг КВг и 10 мг кокса, нижний рисунок) и для 3 мг кокса (зеленый и красный, таблетки 300 мг КВг и 3 мг кокса, верхний рисунок)

При анализе ИК-спектров образцов сырого кокса можно сделать вывод, что в нем присутствуют фенольные группы (поглощение $700-900\text{ см}^{-1}$), различные связи С-Н в составе алкильных алифатических групп C_nH_m разной длины (включая метильные группы - поглощение 1375 см^{-1} и $2950-3100\text{ см}^{-1}$, более длинные алкильные группы - 1450 см^{-1}), ароматические кольца (поглощение $700-900\text{ см}^{-1}$), группы CH_2 и CH_3 , связанные с ароматическими кольцами (поглощение $2950-3100\text{ см}^{-1}$). Отсутствие отчетливых пиков поглощения в ИК-спектрах образцов прокаленного кокса говорит о том, что в ходе прокаливании с конечной потерей массы исходного сырого кокса 15% удаляются практически все потенциально летучие компоненты, содержащие легкие углеводороды, в том числе, непредельные углеводороды, водород и гетероатомные соединения [164].

Рентгенофазовый анализ прокаленных образцов нефтяных коксов проводили при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Cu K α - излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре по методу поликристалла. Рентгенограммы (рисунок 3.10) снимали с шагом сканирования 0,02° по 2 θ при времени накопления 2 секунды. Полученные пики (рефлексы) для образцов нефтяного кокса с различной температурной предысторией с максимумами на углах дифракции Брэгга 2 θ характеризуют определенные структурные составляющие.



a



б

Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов кокса с различной температурной предысторией
a – с естественным фоном; *б* – компенсированная.

Для оценки параметров кристаллической решетки трех образцов нефтяного кокса с различной температурной предысторией были использованы данные по межплоскостным расстояниям на основе анализа величин дифракционных максимумов (002) и (100), а также средний диаметр гексагональных слоев L_a и средняя высота кристаллитов L_c . По формуле Брэгга-Вульфа (3.11) были определены межплоскостного расстояния Å (d_{002} и d_{100}) для трех образцов нефтяного кокса [107]:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (3.11)$$

где λ - 1,5406 – длина волны рентгеновского излучения для CuK α , Å;

θ - угол дифракции Брэгга, рад.

Средние линейные размеры кристаллитов L_a и L_c в Å были определены при помощи уравнений Уоррена [166] и Шеррера (3.12) [150]:

$$\begin{cases} L_a = 1,84 \lambda / \beta_{100} \cos \theta_{100} \\ L_c = 0,89 \lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002} \end{cases} \quad (3.12)$$

где 1,84 - коэффициент, выведенный Уорреном для двумерной формы частиц;

0,89 - постоянная Шеррера, которая для коксов условно принята одинаковой;

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

Результаты расчета структурных характеристик анализа представлены в таблице 3.3:

Таблица 3.3 - Результаты расчета структурных характеристик для образцов кокса с различной температурной предысторией

Образец	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	20,876	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 и межплоскостным расстояниям можно сделать определенные выводы по структуре исследуемых образцов кокса. У образца сырого кокса по данным РФА наблюдается большая некристаллическая («аморфная») часть, сам пик d_{002} имеет несимметричную форму с вогнутыми краями, пик d_{100} отсутствует, что свидетельствует об отсутствии полного упорядочения кристаллической решетки. С увеличением температуры прокаливания кокса до 1000°C у образца существенно уменьшается аморфная составляющая, пик d_{002} становится симметричным, формируются анизотропные кристаллиты кокса. При температуре 1200°C аморфная часть практически полностью отсутствует, высота пика d_{002} резко возрастает, его симметричный характер сохраняется, что может свидетельствовать о формировании кристаллической решетки по всему объему образца.

Исходя из соотношения среднего диаметра L_a и средней высоты L_c кристаллитов можно сделать вывод, 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 некоторому уменьшению степени анизотропии [145].

3.4 Определение размеров гранулы кокса

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. Такое условие может быть реализовано при помощи

применения квазигомогенной модели процесса прокаливания в трубчатой печи. Для этого было необходимо обосновать наличие условий, для которых применение такой модели будет справедливо. Условия квазигомогенности могут быть справедливы лишь для тех случаев, когда будет доказано равномерное протекание процесса не только по всему объему петкокса, но и в объеме каждой отдельно взятой гранулы.

Если создать математическую модель процесса в грануле с учетом теплового потока из окружающей среды внутрь частицы кокса с учетом кинетики химической реакции и теплового эффекта реакции, а также теплопроводности кокса, то с учетом этих допущений возможно обосновать применение квазигомогенной модели.

Математическая модель такого процесса может быть описана следующей системой дифференциальных уравнений (3.13-3.14) в частных производных и с граничными условиями 1, 2 или 3-го рода, либо в обобщенном виде с учетом теплового потока, лучистого теплообмена. Также во внимание должен попадать теплообмен по закону Ньютона, описывающий зависимость условий тепломассообмена между частицами кокса и окружающей средой [94, 95]:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\lambda}{\rho_M C_p} \left(\frac{\delta^2 T}{\delta r^2} + \frac{\Gamma}{r} \frac{\delta T}{\delta r} \right) \pm \sum_{i,j}^{I,M} w_{r,i,j} Q_j, \quad (3.13)$$

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D_i \left(\frac{\delta^2 c_i}{\delta r^2} + \frac{\Gamma}{r} \frac{\delta c_i}{\delta r} \right) \pm \sum_{i,j}^{I,M} w_{r,i,j}, \quad (3.14)$$

где начальные условия описываются условием (3.15):

$$c_i(0, r) = \overline{T(r)}, \quad (3.15)$$

Для решения выше представленной системы уравнений при различных значениях размера частицы и при прокалке с известной кинетикой превращений был использован программный пакет ThermEx, который позволяет моделировать форму реакционной зоны, граничные и начальные условия тепломассообмена в реакторе, физико-химические свойства реакционной системы, кинетику и тепловой эффект химической реакции [129]. На основании кинетических параметров реакции (таблица 3.1) и теплофизических свойств кокса (таблица 3.4) возможно определить критический размер гранулы кокса.

Таблица 3.4 – Теплофизические свойства нефтяного кокса

Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)	T(0), °С
2000	1700	2	20

Первым проделанным шагом стало определение оптимального температурного профиля в рамках одной гранулы, для частицы небольшого радиуса с теплопроводностью приближенной к теплопроводности металлов (рисунок 3.11), что соответствует «идеальным» условиям, для того

чтобы обосновать условия квазигомогенности процесса. В качестве эталонного образца рассматривался материал частица радиусом 1 см и высокой теоретической теплопроводностью, соответствующей металлам $\approx 100 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{С})$.

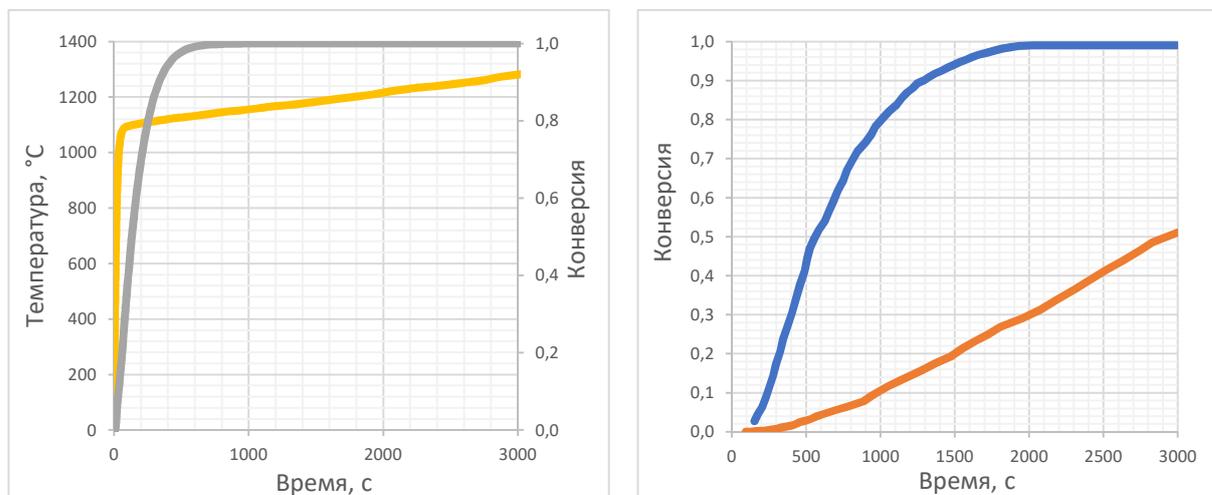


Рисунок 3.11 - Оптимальный температурный профиль задан в виде граничных условий 1-го рода (слева) – изменение температуры на поверхности частиц (серый) и средней температуры внутри частицы (желтый) в зависимости от времени пребывания (от длины печи); (справа) – изменение средней конверсии по реакции 1 (оранжевый) и по реакции 2 (синий).

Ввиду небольшого размера и высокой теплопроводности, прогрев частицы материала с радиусом 1 см до температуры, близкой к целевой температуре прокаливания спустя примерно 10 минут как на поверхности, так и во всем ее объеме (рисунок 3.12). С учетом полученных профилей распределения температур и конверсии во время прогрева частицы, можно судить о справедливости применения квазигомогенной модели.

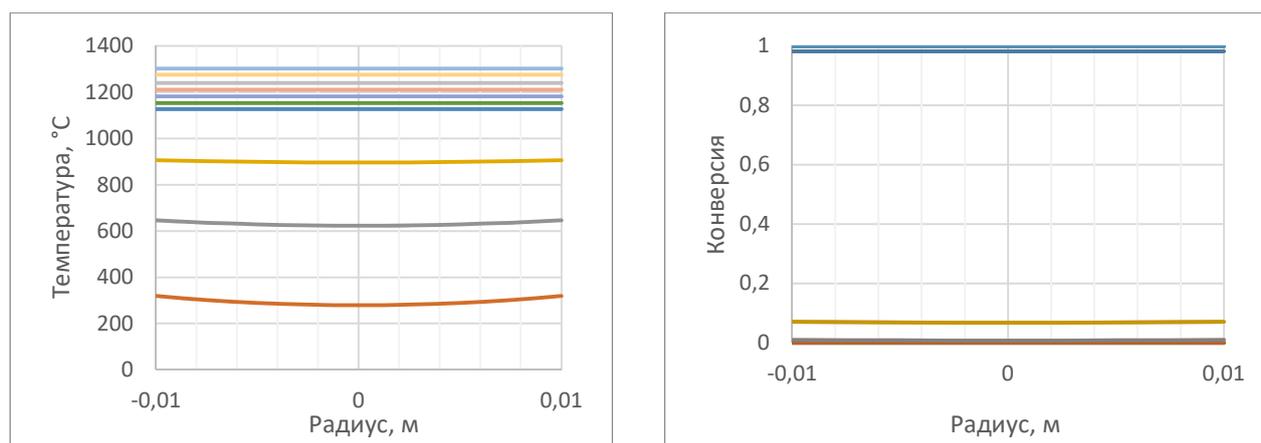


Рисунок 3.12 - Радиальные профили изменения температур (слева) и конверсий (справа) в различные моменты текущего времени контакта t_i для «идеальной» частицы. Снизу вверх $t_i < t_{i+1}$ в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

Следующим шагом стояла задача проверить условия квазигомогенности для образцов кокса различной granulometрии. Были проведена выборка расчетов при последовательном

уменьшении диаметра частиц: 0.1, 0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01 м. Стояла задача оценить, как размер гранулы влияет на скорость ее нагрева как на поверхности, так и в ее объеме, а также оценить общую конверсию температур (рисунок 3.13).

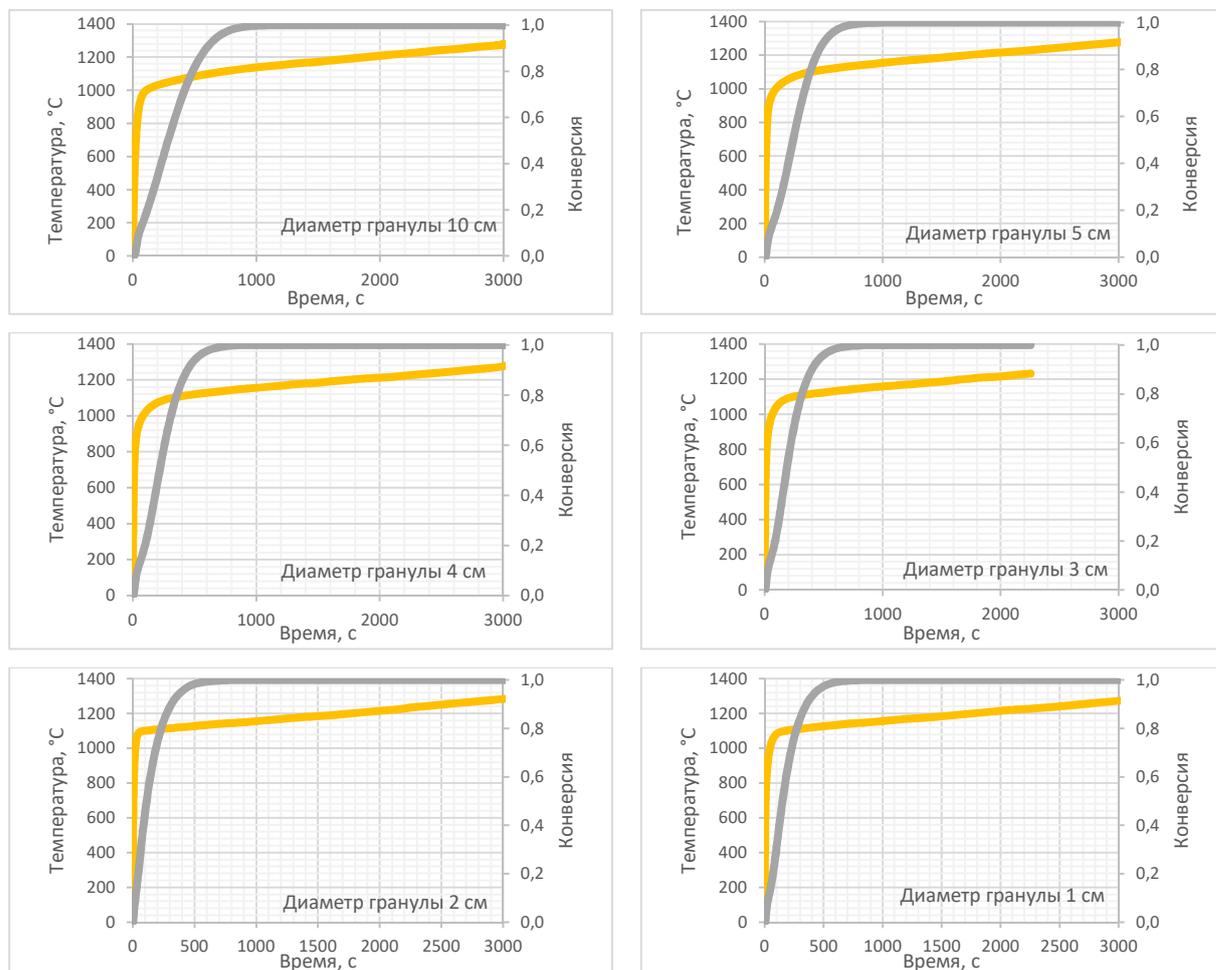


Рисунок 3.13 - Изменение температуры на поверхности частиц (серый) и средней температуры внутри частицы (желтый) в зависимости от времени пребывания (от длины печи).

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что размер гранулы несущественно влияет на скорость ее нагрева. Характер нагрева и средняя температура поверхности образцов для частиц меньшего диаметра (1-3 см) соответствуют поведению образца с очень высокой теплопроводностью, для частиц большего диаметра (4, 5, 10 см) наблюдается незначительная задержка во времени прогрева.

Известно, что с повышением температуры теплопроводность коксов также возрастает, причем существенно. Поскольку для получения кокса заданного качества процесс прокаливания должен проходить равномерно во всем его объеме, необходимо определить, как будет изменяться температура в объеме гранулы в процессе ее нагрева. Также было необходимо найти критический размер гранулы кокса, при котором целевые реакции протекали равномерно – чтобы не было нарушено условие квазигомогенности (рисунок 3.14).

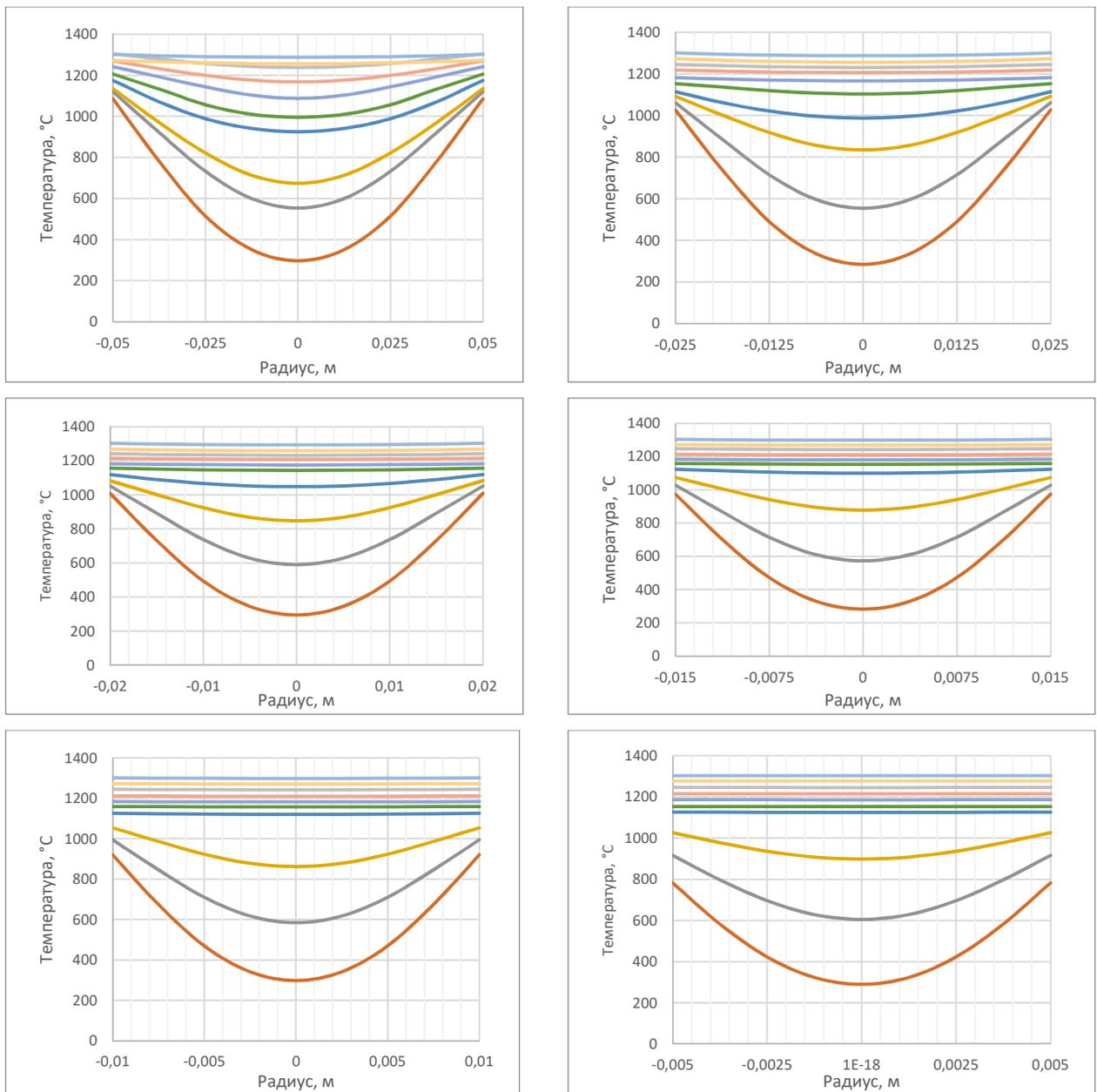


Рисунок 3.14 - Радиальные профили изменения температур и в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц различной гранулометрии. Линии снизу вверх соответствуют $t_i < t_{i+1}$ для частиц данного размера в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

Результаты эксперимента показали, что прогрев частиц в начальный момент времени происходит неравномерно независимо от их диаметра. С ростом температуры прокаливания градиент температур снаружи и в объеме гранулы начинает уменьшаться. Для частиц меньшего диаметра (0.01–0.04 м) при приближении температуры их нагрева до значений в 1100°C и более, градиент температур начинает стремиться к нулю, что в данных условиях можно приравнять к выполнению условия квазигомогенности. У частиц большего диаметра (0.05 м) равномерное распределение температур по всему их объему начинает наблюдаться с запаздыванием по времени, что также подтверждается их конверсионными профилями (рисунок 3.15).

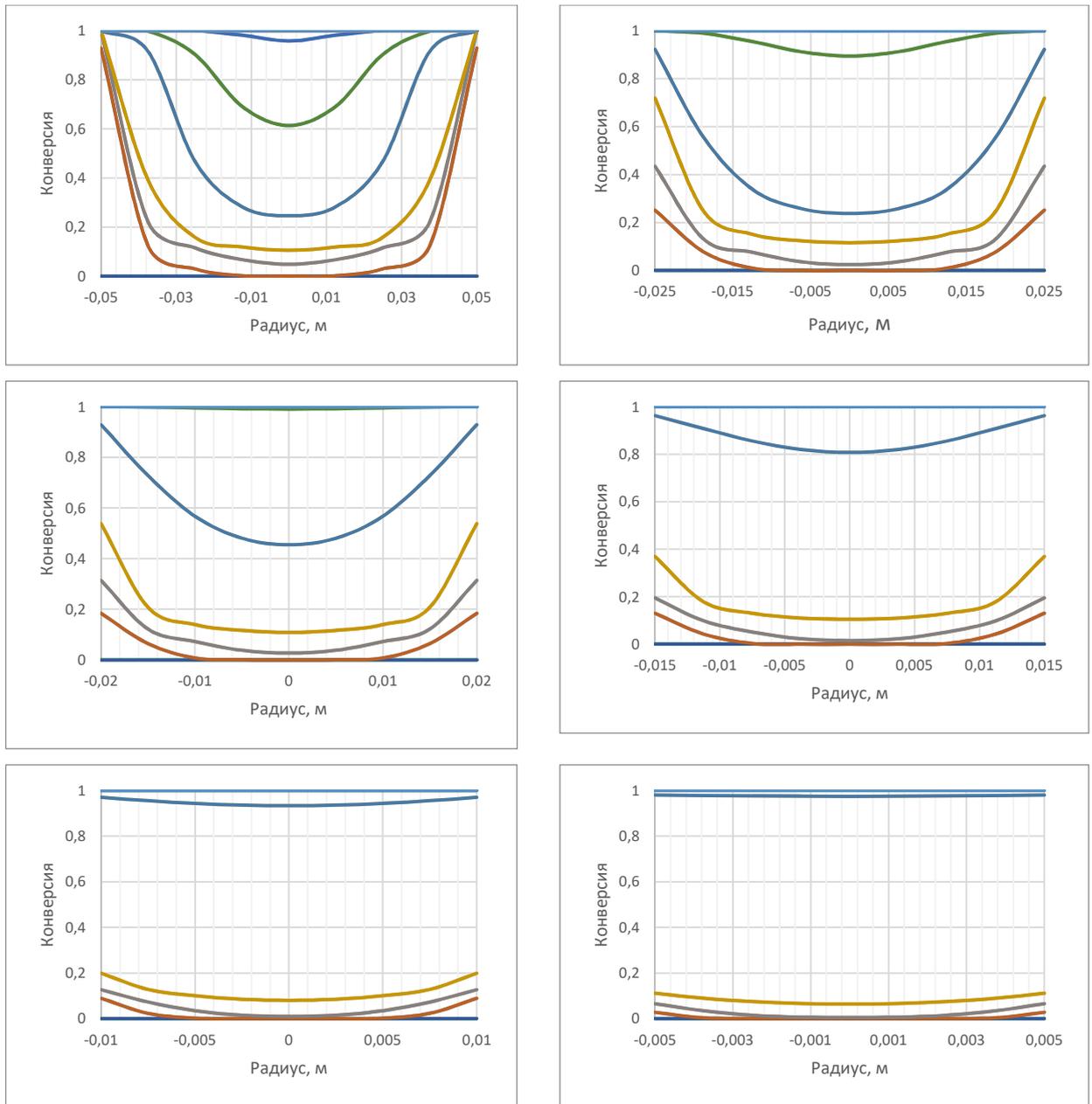


Рисунок 3.15 - Радиальные профили изменения конверсий в различные моменты текущего времени контакта t_i для частиц разной гранулометрии. Линии снизу вверх соответствуют $t_i < t_{i+1}$ для частиц данного размера в трубчатой вращающейся печи при оптимальном режиме.

Было определено, что при диаметре частицы 0.01–0.02 м наблюдается очень незначительная неравномерность по конверсии внутри частицы в начальный момент времени. При диаметре частиц 0.03 м неравномерность по конверсии наступает несколько позже, но в дальнейшем процесс внутри частицы протекает уже достаточно равномерно, и реакция заканчивается практически одновременно по всему объему частицы, что также говорит о справедливости применения квазигомогенной модели. При размере гранул диаметром 0.04 м существенно снижается общая конверсия, что говорит о том, что процесс идет недостаточно равномерно, а значит для достижения желаемого результата необходимо повышать целевую

температуру реакции. При размере частиц диаметром 0.05 м и более общая конверсия снижается так, что условия квазигомогенности будут неприменимы [154].

Результаты, полученные в процессе обработки данных моделирования процесса прокаливания в частице кокса для заранее определенного температурного режима с учетом пространственной неоднородности говорят о том, что для Волгоградского кокса критическим можно считать размер гранулы кокса диаметром 0.03 м, поскольку для частиц такого размера и меньших частиц по достижении 1150-1250°C (целевой температуры прокаливания), температура будет распределяться равномерно как в объеме коксовой шихты, так и в рамках отдельно взятой гранулы.

3.5 Расчет соответствия параметров модели с геометрическими размерами печи

Кинетическое моделирование позволяет достоверно точно описывать термохимические процессы, протекающие в коксовой массе в ходе ее термической обработки. Для того чтобы построить достоверную математическую модель объекта, как трубчатая вращающаяся, будет недостаточно только изучить кинетику прокаливания кокса. Все превращения, которые происходят, как в отдельно взятом зерне кокса, так и в грануле кокса в целом, возможны лишь тогда, когда на это зерно оказывается продолжительное существенное термическое воздействие, а это значит, что чем больший объем кокса потребуется прокалить, тем большее количество тепла потребуется подвести, чтобы физико-химические превращения произошли во всем объеме кокса, загружаемого в печь.

Геометрические особенности барабанных печей, в первую очередь, такие как внутренний диаметр печи, будут всегда накладывать ограничения на реальную расчетную производительность печи. Если рассматривать отдельное взятое поперечное сечение корпуса печи, то нужно отметить, что коксовая масса может занимать лишь до 10% от площади этого сечения. Остальную площадь сечения будет занимать пламя от факела, служащего основным источником тепла в системе печи или же отходящие дымовые газы. Таким образом, если кокс будет занимать слишком большую площадь отдельно взятого сечения печи, он не получит достаточное количество тепла от пламени, площадь распространения которого, напротив, сократится, и он не разогреется до температуры, при которой в коксе активизируются физико-термические процессы, зерна его структуры. Если кокса будет слишком мало – он может перегреться и в коксе начнутся нежелательные процессы во время графитизации.

Вторым по значимости геометрическим параметром трубчатой печи является ее длина. Несмотря на то, что длина не оказывает никакого влияния на производительность печи, длина определяет время, в течение которого коксовая шихта будет подвержена тепловому

воздействию. Если времени пройдет мало, не произойдет качественного улучшения коксовой массы, а если времени пройдет слишком много - будет затрачена лишняя тепловая энергия, что также экономически нецелесообразно.

В общем виде, время пребывания материала в печи, рассчитывается по формулам (3.16-3.17) [45]:

$$\tau = \frac{0,308(\theta + 24)L}{Dni}, \quad (3.16)$$

$$\frac{\pi D^2}{4} \cdot L\varphi = \frac{G\tau}{60\gamma}, \quad (3.17)$$

где τ - время, пребывания материала в печи в минутах;

θ - угол естественного откоса материала в градусах;

L - длина печи, м;

D - диаметр печи, м;

n - число оборотов печи, 1/мин;

i - наклон печи, % к длине;

φ - коэффициент или степень заполнения печи материалом;

γ - насыпная плотность материала, кг/м³;

G - часовая производительность печи, кг/ч.

Стандартная длина трубчатых печей, разработанных для прокалики кокса колеблется в диапазоне 40 – 80 метров, с внутренним диаметром реактора 3 – 3,5 метра [20]. Значения τ , θ , φ , γ являются справочными. Согласно методике [48], при теоретическом расчете произведение ni должно быть не менее 2 и не более 4. Основные параметры печи представлены в таблице 3.5:

Таблица 3.5 - Параметры расчета времени пребывания кокса в печи

Угол естественного откоса кокса, град	42
Насыпная плотность кокса, кг/м ³	500
Степень заполнения	0,1
Число оборотов печи	1
Наклон печи	3

Эффективная длина печи рассчитывается согласно формуле (3.18):

$$L = 3,25 \frac{Dn\gamma}{\theta + 24}, \quad (3.18)$$

На подбор диаметра печи влияет скорость дымовых газов, поскольку ее величина оказывает существенное влияние на интенсивность пылеуноса. Чтобы расчет был точным, следует ввести ограничение по скорости отходящих газов, которая не должна превышать 2–3 м/с. В противном случае, объемы уносимой с дымовыми газами пыли будут превышать предельно допустимое количество.

В общем виде, уравнение определения диаметра печи принимает следующий вид (3.19):

$$D = 1,13 \sqrt[3]{\frac{V_{ог}}{W_{г}} \frac{1}{1 - \varphi}}, \quad (3.19)$$

где $V_{ог}$ – объемная скорость отходящих газов, в м³/ч;

$W_{г}$ – линейная скорость отходящих газов, м/ч.

Объемная скорость отходящих газов определяется в соответствии с уравнением (3.20):

$$V_0 = (B_T V_{ГМ} + V_{гр}) G \frac{t + 273}{273}, \quad (3.20)$$

где B_T - удельный расход топлива, м³/кг продукта;

V - количество дымовых газов, образующихся при сгорании 1 м³ топлива, м³/м³;

$V_{гр}$ - объем реакционных газов, м³/кг продукта;

t - температура отходящих газов, °С;

G - часовая производительность печи, кг/ч.

Метод расчета базовых геометрических параметров печи считается универсальным, поэтому может быть применен к абсолютно любой барабанной печи. Габаритные размеры трубчатой печи, установленной на Волгоградском НПЗ составляют 77,72×3,2 метра. Согласно литературным данным, время пребывания кокса в печи составляет порядка двух часов. Рекомендованное значение i равно трем. Если скорость вращения печи составит 1 оборот в минуту, то теоретическое время пребывания продукта в печи составит (3.21):

$$\tau = \frac{0,308(500+24)77,72}{3,2 \cdot 1 \cdot 3} \approx 165 \text{ минут}, \quad (3.21)$$

2,5 часа пребывания в печи будет избыточным, поскольку будет сопровождаться ненужной потерей массы. Увеличив скорость вращения печи до 1,4 оборота в минуту получим новое расчетное время проведения процедуры прокалки (3.22).

$$\tau = \frac{0,308(500+24)77,72}{3,2 \cdot 1,4 \cdot 3} \approx 118 \text{ минут}, \quad (3.22)$$

2 часовая выдержка кокса в печи будет соответствовать данным из литературных источников. Тогда расчетная теоретическая производительность печи по зеленому коксу будет равна (3.23):

$$G = \frac{\pi D^2 15 \gamma}{\tau} \cdot L \varphi = \frac{\pi \cdot 3,2^2 \cdot 15 \cdot 500}{118} \cdot 77,72 \cdot 0,1 = 15952 \text{ кг/час}, \quad (3.23)$$

Из открытых источников известно, что заявленная производительность трубчатой вращающейся печи прокаливания кокса на Волгоградском НПЗ составляет 140 тыс. тонн/год, что соответствует 15981,7 кг/час по сырому коксу. Реальная производительность печи фактически совпадает в теоретически рассчитанной производительностью 15952 кг/час (расхождение расчетного и заявленного производством показателей составило менее 0,2%), что говорит о справедливости проведенного расчета.

3.6 Математическое моделирование процесса прокаливания кокса с учетом реакции горения метана

Как было отмечено ранее, прокаливание нефтяного кокса преимущественно проводится в трубчатых вращающихся печах, где подача шихты и топлива организована в противоточном режиме. В качестве объекта исследования на данном этапе работы была получена модель печи Волгоградского НПЗ длиной $77,72 \times 3,2$ метра.

В программном пакете ReactOp была получена математическая модель, описывающая процессы прокаливания кокса в трубчатой вращающейся печи, которая представлена следующими дифференциальными уравнениями (3.24-3.26):

$$R_{(j)} = \omega_j \cdot \frac{dC_i}{dx}, \quad (3.24)$$

$$\rho \cdot \omega_j \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dx} = H_{(j)} \cdot r_{(j)} + \frac{4}{d} \cdot (T_c - T), \quad (3.25)$$

$$F_c \cdot C_p \cdot \frac{dT_c}{dx} = \pi \cdot d \cdot (T_c - T), \quad (3.26)$$

где C_i - концентрация i -го компонента;

ω_j - константа скорости;

T - текущая температура;

$T_c(x = 0)$ - выходная температура потока;

x - координата длины (где $x = 0$ на выходе);

d - диаметр трубки шихты;

$H_{(j)}$ - скорость тепловыделения;

$r_{(j)}$ - скорость протекания химической реакции по стадии;

$R_{(j)}$ - скорость реакции по компоненту-участнику процесса;

ρ - плотность;

F_c - коэффициент теплообмена.

Главное достоинство длинных трубчатых печей состоит в том, что изменение температуры материала в печи происходит плавно, по длине печи реализуется несколько температурных режимов работы печи, что позволяет проводить процесс равномерно во всем объеме шихты.

Далее был проведен поиск температурного профиля, конечная целью которого - уточнить технологический режим прокаливания зеленого кокса в соответствии с ранее определенной кинетикой процесса, обеспечивающей получение прокаленного продукта заданного качества и с минимально необходимой потерей массы по готовому продукту.

Трубчатую печь условно делили на три секции: зона предварительной сушки и нагрева, реакционная зона и зона остывания. Наибольший интерес представляет зона прокаливания, которая для печи длиной 77,72 метра будет формироваться примерно с 50-го по 70-й метр от точки ввода шихты (рисунок 3.15).

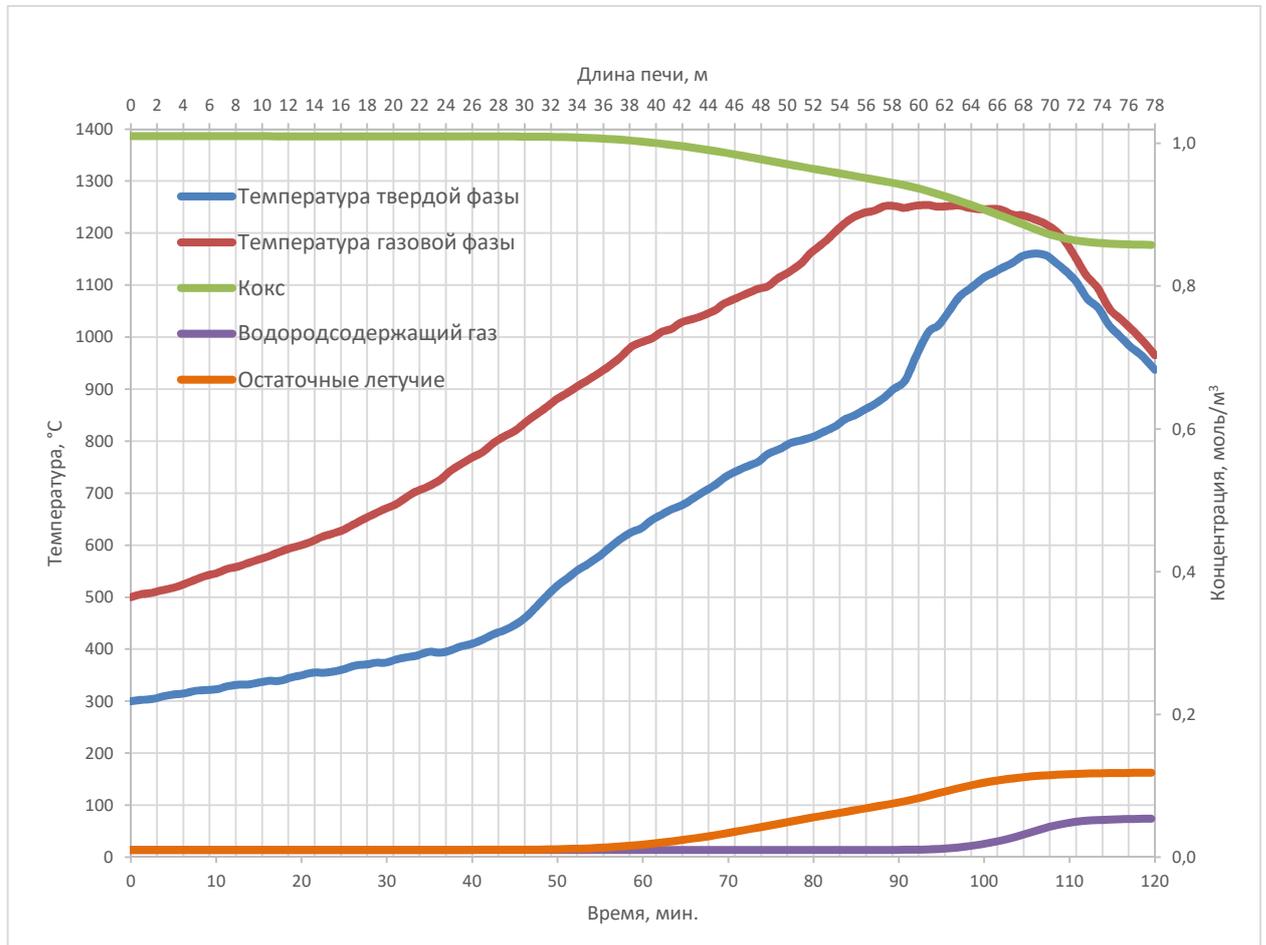


Рисунок 3.15 - Температурный профиль для трубчатой вращающейся печи Волгоградского НПЗ, предложенный в работе для прокаливания нефтяного кокса.

Габаритные размеры печи 77,72x3,2 метра.

Согласно результатам моделирования, представленным на рисунке 3.15, процесс прокаливания в рассматриваемой кокса в печи протекает в четыре этапа. Первый этап проходит в зоне нагрева. С 1 по 25 метр печи происходит удаление остаточной влаги из «зеленого» кокса. Затем, на участке с 25 по 50 метр, происходит активное нагревание материала и начинается выделение остаточных летучих, о чем свидетельствует соответствующий профиль концентраций. Долгий прогрев также необходим, чтобы весь материал по всей его массе прогревался равномерно. Зона прокаливания соответствует участку с 50 по 70 метр, где происходит выделение водородсодержащего газа, а также сгорает большая часть остаточных летучих веществ. Остывание кокса происходит на участке с 70 по 77,72 метр печи, на этом участке происходит его стабилизация, протекание реакций останавливается.

После того, как определен оптимальный температурный профиль в печи, необходимо определить концентрации метана и кислорода, обеспечивающие поддержание найденного температурного режима (рисунок 3.16).

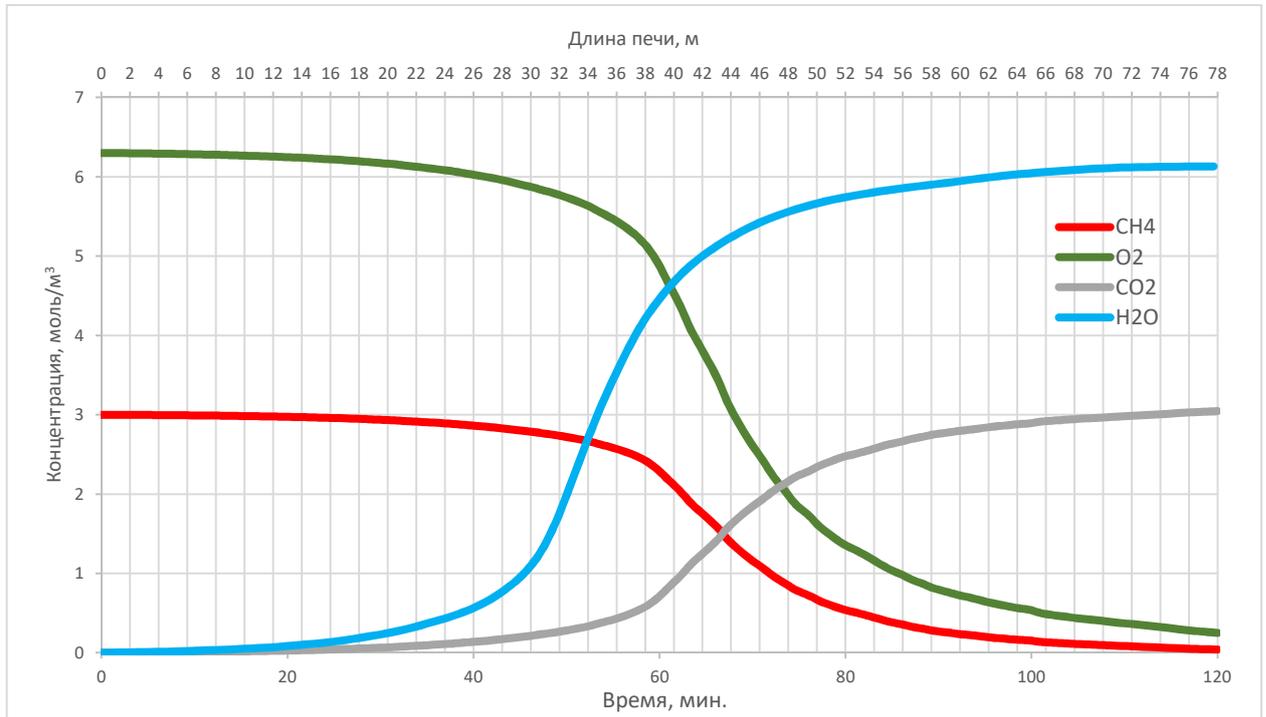
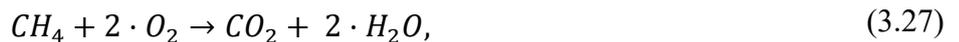


Рисунок 3.16 - Профили концентраций метана и кислорода, необходимых для поддержания определенного оптимального профиля температур, а также продуктов реакции горения топлива, дожигания остаточных летучих и коксовой пыли

В соответствии с графиком, представленным на рисунке 3.16, можно сделать вывод, что активное горение метана происходит в зоне с 20-го по 60-й метр печи, что подтверждается увеличением скорости нагрева материала в соответствии с температурным профилем печи. Топливо и газы коксования сгорают в полном объеме. На выходе из печи наблюдается небольшой избыток кислорода. Этот избыток кислорода необходим, поскольку этим технологическим решением обеспечивается выполнение условия полного протекания реакции горения. Все основные реакции, протекающие в процессе прокаливания и учтенные при моделировании трубчатой печи, описаны уравнениями 3.1–3.3 [105]. Тогда процесс горения метана и газов коксования, протекающий в печи, может быть описан следующими реакциями:



Разработанная в ходе диссертационного исследования методика позволила создать математическую модель, адекватно описывающую процесс прокаливания волгоградского нефтяного кокса, и найти необходимые значения управляющих переменных для промышленной

вращающейся печи с заданными характеристиками (длина 77,72 м, диаметр 3,2 м, противоточный режим, эффективный диаметр твердой шихты 0,38 м, линейная скорость движения шихты $0.15\text{--}0.50\text{ м}\cdot\text{мин}^{-1}$) [64]. Были найдены необходимые значения концентраций метана и кислорода, необходимые для поддержания оптимального температурного профиля печи при известной производительности печи. Подробные данные по температурам и концентрациям веществ, участвующих в процессе на выбранном участке печи, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Распределение температур и концентраций веществ по профилю печи

Длина, м	Температура а твердой фазы, °С	Температура а газовой фазы, °С	Кокс, кмоль/м ³	Водородсодержащий газ, моль/м ³	Остаточные летучие, моль/м ³	СН ₄ , кмоль/м ³	О ₂ , кмоль/м ³	СО ₂ , кмоль/м ³	Н ₂ О, кмоль/м ³
0	300	500	1,000	0,000	0,000	3,000	6,300	0,000	0,000
2	310	514,458	1,000	0,000	0,002	2,997	6,293	0,003	0,007
4	322,353	529,282	1,000	0,000	0,006	2,993	6,286	0,007	0,014
6	326,471	547,811	1,000	0,000	0,011	2,988	6,276	0,012	0,024
8	328,529	562,635	1,000	0,000	0,017	2,982	6,263	0,018	0,037
10	342,941	584,87	1,000	0,000	0,027	2,973	6,247	0,027	0,053
12	349,118	605,252	1,000	0,000	0,036	2,963	6,226	0,037	0,074
14	359,412	620,076	1,000	0,000	0,049	2,948	6,196	0,052	0,104
16	365,588	642,311	1,000	0,000	0,066	2,930	6,161	0,070	0,139
18	380	668,252	1,000	0,000	0,089	2,906	6,111	0,095	0,189
20	384,118	675,664	1,000	0,000	0,116	2,875	6,050	0,125	0,250
22	392,353	709,016	1,000	0,000	0,150	2,835	5,970	0,165	0,330
24	408,824	742,369	1,000	0,000	0,194	2,785	5,870	0,215	0,430
26	425,294	775,722	1,000	0,000	0,253	2,721	5,743	0,279	0,557
28	441,765	805,369	1,000	0,000	0,345	2,626	5,551	0,375	0,749
30	476,765	844,281	1,000	0,000	0,499	2,475	5,250	0,525	1,050
32	515,882	883,192	0,999	0,000	0,849	2,180	4,659	0,821	1,641
34	565,294	912,839	0,998	0,000	1,648	1,727	3,752	1,275	2,548
36	598,235	948,045	0,997	0,000	3,046	1,306	2,909	1,696	3,390
38	631,176	985,104	0,995	0,000	5,331	0,962	2,217	2,043	4,080
40	662,059	1014,751	0,991	0,000	8,559	0,718	1,724	2,290	4,572
42	688,824	1038,839	0,987	0,000	12,715	0,544	1,371	2,468	4,923
44	719,706	1055,515	0,982	0,001	17,608	0,423	1,120	2,594	5,172
46	754,706	1083,309	0,977	0,003	23,367	0,329	0,923	2,694	5,366

Продолжение таблицы 3.6

48	779,412	1105,544	0,970	0,007	29,752	0,258	0,772	2,771	5,514
50	804,118	1133,338	0,964	0,015	36,373	0,205	0,656	2,831	5,626
52	820,588	1181,515	0,957	0,029	42,990	0,165	0,566	2,878	5,713
54	847,353	1225,985	0,951	0,051	49,208	0,136	0,498	2,913	5,778
56	874,118	1246,367	0,944	0,092	55,461	0,111	0,440	2,943	5,832
58	909,118	1263,044	0,938	0,166	61,734	0,092	0,391	2,970	5,878
60	995,588	1266,75	0,931	0,327	68,287	0,074	0,346	2,994	5,920
62	1061,471	1270,456	0,922	1,075	76,797	0,056	0,295	3,021	5,966
64	1110,882	1270,456	0,911	3,215	85,662	0,040	0,249	3,045	6,008
66	1137,647	1263,044	0,899	7,887	93,474	0,029	0,211	3,064	6,043
68	1162,353	1250,073	0,886	15,165	99,254	0,022	0,180	3,077	6,070
70	1158,235	1227,838	0,871	25,294	103,212	0,017	0,155	3,086	6,094
72	1119,118	1161,132	0,859	35,113	105,568	0,015	0,136	3,091	6,111
74	1047,059	1092,574	0,853	40,569	106,876	0,013	0,123	3,094	6,123
76	991,471	1031,427	0,849	43,121	107,846	0,012	0,119	3,096	6,127
77,72	950,294	975,839	0,848	43,878	108,417	0,011	0,116	3,097	6,130

3.7 Выводы к третьей главе

В ходе проделанной работы было показано, что при температурной обработке «зеленого» нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах начинается формирование анизотропной структуры прокаленного кокса, предназначенного для последующего получения электродной массы, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. При прокаливании из кокса удаляются остаточные летучие вещества и водородсодержащий газ, что подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии. При этом сначала удаляется внешняя и внутренняя влага за счет интенсивного перемешивания материала в печи, а также удаляются соединения, содержащие гетероатомы (сера, азот). При последующей температурной обработке (стадия формирования обожженного электрода после его формования) происходит окончательное формирование анизотропной кристаллической структуры электрода, что сопровождается увеличением тепло- и электропроводности, прочности и некоторым возрастанием пористости. Таким образом, становится очевидной необходимость проведения данной технологической операции в рамках технологии производства углеграфитовых электродов.

Необходимо отметить, что с учетом экономической целесообразности, одностадийное прокалывание не позволяет получить прокаленный кокс с заданной структурой, который был бы значительно лучше существующего. Поэтому, в качестве альтернативы был рассмотрен вариант с двух стадийным прокалыванием. Одностадийное прокалывание с потерей веса в 10% для

получения углеродного материала для формирования ориентированной структурой через экструзию и последующее прокаливании с потерей массы 5% (суммарно 15%) для получения продукта необходимого качества, предусматривая проведение в последствии термофизической обработки кокса между этими стадиями.

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).

Первое защищаемое положение. 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.

ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ТЕРМОФИЗИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОДНУЮ МАССУ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАВНОМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА ДЛЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ

В рамках исследования проведена разработка технологии получения электродной массы из нефтяного кокса при термофизическом воздействии в контуре экструдера для получения углеграфитовых электродов с заданной структурой для руднотермических печей. Дополнительная операция необходима для уплотнения слоев при нагреве, с последующим их упорядочением по размеру и толщине. Также данная операция является контрольным тестовым испытанием качества процедуры прокалки электродной массы во вращательных печах, и исправление дефектных структур и упорядоченному расположению слоев в объеме электродной массы, полученных, например, в результате модифицировании на стадии полукоксования. Необходимо доказать целесообразность данной операции относительно улучшения таких свойств электродов металлургических печей, как электропроводность, теплопроводность и химическая стойкость, а также механическая прочность и износ.

4.1 Научно-техническое обоснование термофизической обработки обоженной электродной массы

Для обоснования необходимых дополнительных структурных изменений промежуточного состояния прокаленной массы для производства электрода провели анализ состояния электродов промышленных руднотермических печей для определения причин разрушений электрода (рисунок 4.1) на примере предприятия по производству металлургического кремния «РУСАЛ Каменск-Уральский» в г. Каменск-Уральский. В итоге после анализа разрушений, установлено, что практически все они связаны со структурными отклонениями электрода [78]. Для каждого случая разрушения свойственных для дефектов структуры, таких как различная длина и толщина слоев, их изогнутость, большие и мелкие полости в межслоистых структурах, наличие остатков примесей и летучих. В таблице 4.1 представлены критерий разрушения электрода печи РТП в зависимости от структурных отклонений.

Таблица 4.1 - Критерии оценки разрушения электродов руднотермической печи

Нарушение	Причина
Расслоение	Большое расстояние между слоями
Выкрашивание	Сверхтонкие слои менее 5 мкм

Продолжение таблицы 4.1

Сублимация	Реакции в порах электрода на поверхности
Выгорание боковых сторон	Изогнутые тонкие слои
Механические трещины	Неравномерная структура
Горячие трещины и сколы	Различная толщина слоев

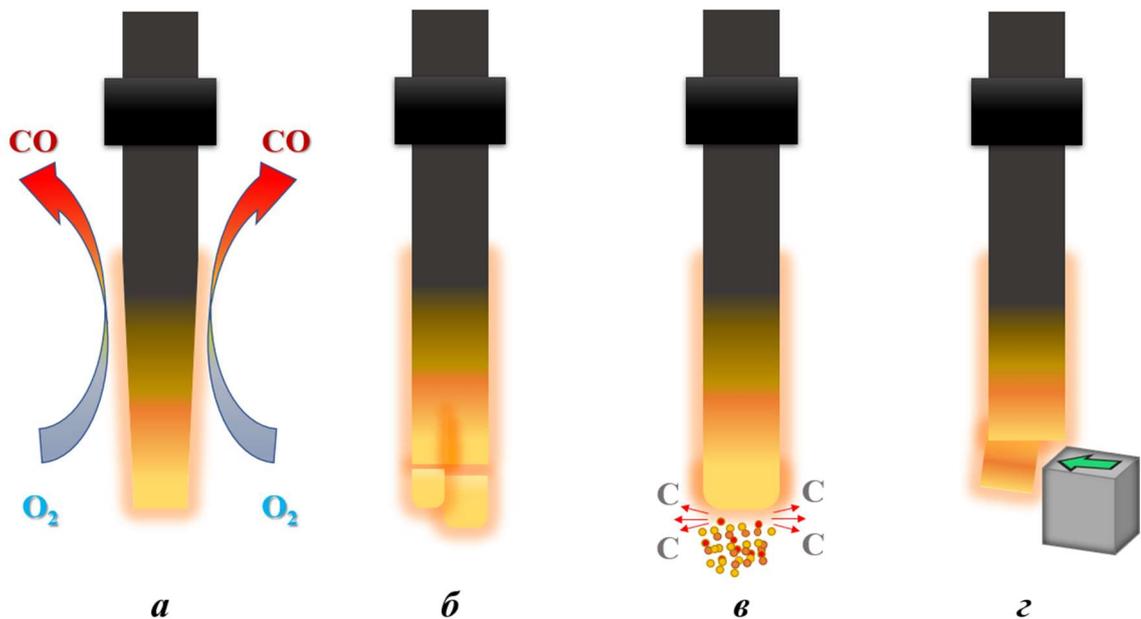


Рисунок 4.1 – Механизмы разрушения углеграфитового электрода в расплаве: *а* – окисление поверхности; *б* – потери массы на торце; *в* – сублимация электрода; *г* – механические разрушения боковых граней.

Оценку структур проводили при помощи трафаретной матрицы по специальной методологии (наложение сетки), позволяющей оценить структуру на микроуровне и локальных участках.

Установлено, что большая разница между слоями (неоднородность) приводит к высокой пористости, и последующей пропитке электрода расплавом, и, следовательно, началом процессов сублимации. Слишком тонкие слои разрушаются, что приводит к выкрашиванию и осыпанию боковой стороны электрода вовремя эксплуатации в печи. В свою очередь большая разница в размере и толщине слоев приводит к образованию микротрещин и сколам на торцевой части электрода (механические разрушения). Большое расстояние между слоями активизирует процесс расслоения электрода при его нагреве после образования дуги над расплавом.

Неравномерная структура и наличие остатков пека и связующих на поверхности, приводит к интенсивному выгоранию боковых граней электрода с уменьшением его сечения.

В задачи исследования входило получение высококачественных, упорядоченных, структурированных электродов для металлургических печей. Для выполнения поставленной было необходимо решить подзадачи, связанные с улучшением свойств: электропроводности,

химической и механической стойкости за счет формирования направленной и равномерной структуры электрода. Необходимо научно обосновать дополнительную операцию термофизического воздействия для получения анизотропной слоистой структуры с заданной размерностью иглообразных фаз. Испытания проводили при помощи специально разработанной лабораторной уставки.

При помощи специального устройства (рисунок 4.2) были предварительно подготовлены «таблетки» из смеси прокаленного в трубчатой вращающейся печи нефтяного кокса и пека, выполняющего роль пластификатора (в соотношении 75/25).



Рисунок 4.2 – Устройство для подготовки таблеток из углеродной массы

Предполагаемое термофизическое воздействие осуществляли поэтапно на разработанных элементах и частях лабораторного экструдера. На этом этапе была спроектирована и изготовлена лабораторная установка, имитирующая работу шнекового экструдера (рисунок 4.3) для физического воздействия на электродную массу.



Рисунок 4.3 – 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.

В загрузочную камеру помещали приготовленную при температуре 280°C таблетку из смеси нефтяного кокса, полученного после трубчатой вращающейся печи ($t_{\text{прок}}=1200^{\circ}\text{C}$) и пека, выполняющего роль пластификатора (в соотношении 75/25). Прокаленный кокс перед смешением был предварительно измельчен до размера (-0,5...+0,3) мм. Камеру со смесью разогревали до температуры 630°C (рисунок 4.4 а) в тигельной мини плавильной печи ПП-1 (PLAVKA.PRO, Россия), где она выдерживалась в течении получаса до полного прогрева заряда. После извлечения из печи в камеру с разогретым коксом устанавливался шток, и конструкция помещалась в гидравлический пресс (рисунок 4.4 б), где к штоку прилагали давление около 1,9 т/см² в течение 3-х минут.



а



б

Рисунок 4.4 – Тигельная мини плавильная печь с кокс содержащей камерой (4.4 а), гидравлический пресс с установленной в него разогретой формой (4.4 б).

Комплекс проделанных мероприятий позволил провести эксперимент с термодинамическим воздействием на коксовый порошок. Предварительные этапы работы показали возможность применения экструдера для прессования шихты электродной массы [73].

Для решения вопроса по получению упорядоченной структуры электродной массы предложен способ производства анизотропного кокса с упорядоченной, слоистой структурой, а также разработана и запатентована опытно-промышленная установка по производству анизотропного кокса, принцип работы которой позволяет проводить одновременно термическую (полукоксование) и физическую (экструзия под давлением) обработку предварительно обожженной электродной массы, для ее последующего структурирования и придания

необходимых свойств, соответствующих анизотропному коксу. На рисунке 4.5 представлена схема промышленного экструдера и часть его узлов для реализации получения кокса со слоистой, упорядоченной структурой при нагреве и одновременно наложенном давлении при перемешивании массы с заданной направленностью и высокой плотностью упаковки слоев.

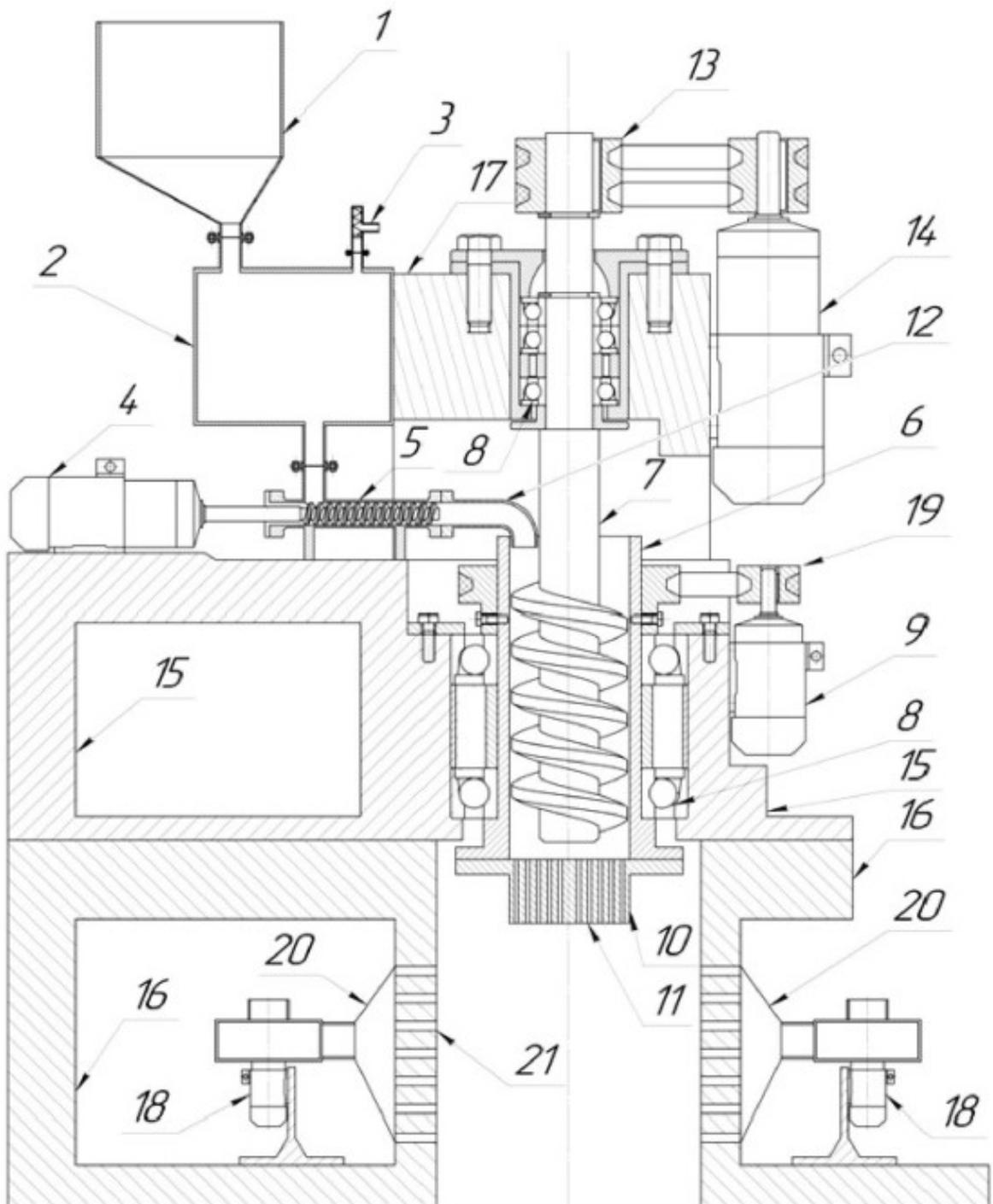


Рисунок 4.5 - Схема «установка для производства игольчатого кокса» [58]

Механизм формирования структуры заключается в следующем. На первом этапе, после загрузки смеси в установку, происходит ее нагрев до 200-250°C до состояния Ж=Т, при этом, при давлении штока на разогретую массу и давлении от боковых стенок корпуса начинается

формирование слоев. Одновременно с этим происходит их утонение и уменьшение межслоевого расстояния. Остатки пека выдавливаются ближе к внутренней поверхности экструдера, и выполняют роль смазки (эффект скольжения) для движения электродной массы по всей высоте. Перед шнеком происходит процесс полукоксования в интервале температур 250-520°C и осуществляется слипание частиц разрушенных слоев в виде плотной упаковки, которая падает в приемник экструдера. Полученная электродная масса поступает на следующий передел по стандартной технологии для получения образцов углеграфитовых электродов. Таким образом, согласно теории профессора Никитина В.И. [54] при термическом и физическом воздействии происходит передача структурной наследственности для всего образца УГМ (углеграфитового материала), который затем подвергали испытанием карботермическим способом в электрической дуге (имитационный эксперимент плавки РТП).

В запатентованной установке для получения анизотропного кокса, где основным исполнительным органом является экструдер с движущимся шнеком для обеспечения комплексного воздействия на обожженную электродную массу имеются следующие конструктивные элементы: 1- бункер; 2 - нагревательная камера; 3 - кран-клапан; 4 - электродвигатель транспортирующего устройства; 5 - транспортирующее устройство; 6 - корпус шнека; 7 - шнек; 8 – упорно-радиальный подшипник; 9 - электродвигатель корпуса шнека; 10 - формующая насадка; 11 - формующие каналы; 12 - патрубок; 13 - двухременная передача; 14 - электродвигатель шнека; 15 - среднее основание; 16 - нижнее основание; 17 - верхнее основание; 18 - центробежный вентилятор; 19 - одновременная передача; 20 - воздухораспределительная система; 21 - воздуховыпускные каналы.

Экструзионная часть установки включает в себя корпус, формующую насадку на торце корпуса, установленный внутри корпуса шнек, электропривод для вращения шнека. При этом весь агрегат состоит из верхней, средней, нижней секцией, которые соединены между собой с возможностью съема. К верхнему основанию крепится нагревательная камера с возможностью съема, в верхней стенке нагревательной камеры выполнены отверстия, в первое жестко закреплен переходник, к которому крепится с возможностью съема бункер, а в другое с возможностью съема установлен кран-клапан. В нижней стенке нагревательной камеры выполнено отверстие, в которое установлен переходник, который соединен с возможностью съема транспортирующего устройства, которое с одного конца соединено с электродвигателем транспортирующего устройства, а другой стороны с патрубком, конец которого изогнут и закреплен сверху в корпус шнека, установленного в жестко закрепленных в среднем основании упорно-радиальных подшипниках, а корпус шнека через одновременную передачу соединен с электродвигателем корпуса шнека. После нагрева в бункере до температуры полукоксования 450-520°C может просто выпускаться направлено через насадку при выключенном шнеке под

давлением плунжера 10-100 Па, придавая различную скорость выхода электродной массы из формующей насадки, которая крепится снизу к корпусу шнека с возможностью съема. В насадке выполнены формующие каналы круглого сечения. Здесь корпус шнека также устанавливается в упорно-радиальных подшипниках, которые жестко закреплены в верхнем основании, а шнек через двухременную передачу соединяется с собственным электродвигателем. В боковых стенках средней и нижней секций, которые находятся друг напротив друга выполнены не менее двух рядов воздуховыпускных каналов, внутри нижнего основания крепятся центробежные вентиляторы, сопла которых соединены с воздухораспределительной системой, установленной напротив выпускных каналов [9, 63].

Подготовленная во вращающейся прокалочной печи необработанную массу в виде неспёкшихся кусков после вращающейся печи (недопрокаленный кокс с высоким содержанием пековой составляющей, но без примесей серы и ванадия) загружается в бункер 1 установки откуда будет осуществляться питание экструдера в течение всего рабочего цикла. Масса, загруженная в бункер 1, под давлением сверху и сбоку проталкивается самотеком в нагревательную камеру 2, где нагревается до температуры 150-200°C. Из нагревательной камеры 2 производится сброс образующегося газа через кран-клапан 3. Из нагревательной камеры 2 материал транспортирующим устройством 5, которое приводится в движение электродвигателем 4, перемещается в шнек 7, который транспортирует материал к формующей насадке 10 и выдавливается через формующие каналы 11. Корпус шнека 6 вращается в упорно-радиальных подшипниках 8, вместе с формующей насадкой 10 и шнеком 7. К корпусу шнека подводится тепло (предусмотреть электронагревательный элемент), что обеспечивает нагрев массы в интервале температур 520°C, что соответствует температуре коксования. Корпус шнека 6 вращается электродвигателем корпуса шнека 9, который передает вращение через одноремennую передачу 19. За счет вращения корпуса шнека 6 и формующей насадки 10, материал, выдавливаясь из формующих каналов 11, отклоняется к внутренним стенкам нижнего основания 16, вследствие чего дополнительно вытягивается. Шнек 7 вращается относительно верхнего основания 17 в упорно-радиальных подшипниках 8. Шнек 7 приводится в движение электродвигателем шнека 14 и передающей вращение двухременной передачей 13. Расположенные на нижнем основании 16 центробежные вентиляторы 18 нагнетают воздух в установку через воздухораспределительную систему 20 по воздуховыпускным каналам 21, при этом происходит охлаждения продукта. Данные вентиляторы нагнетают воздух в воздуховыпускные каналы, которые распределяют поток воздуха. Воздуховыпускные каналы 21 расположены по касательной во внутренней стенке нижнего основания 16 в зоне разгрузки продукта, что позволяет создать в зоне разгрузки вихревой поток, который не только охлаждает

продукт, но и обеспечивает переплетение частиц получаемого электродного кокса между собой с образованием в результате более крупного готового продукта [9].

Давление прессования определяется качеством массы и температурным режимом (для изделий среднего размера 90–100°C). Подпрессовка производится при закрытом мундштуке, составляющем не менее 75% от давления, создаваемого прессом, и позволяет максимально уплотнить массу, т.е. давление прессования меньше, чем давление подпрессовки. В зависимости от диаметра изделий давление составляет 7,5–20 МПа. Скорость выдавливания максимальна для мелких изделий. Например, для изделий диаметром 6 мм скорость составляет до 1 м/с, для крупных изделий – 2–3 м/мин. Разнообразные конструкции прессов отличаются друг от друга вспомогательными устройствами, оснасткой и системой управления.

При данной технологии совмещаются две операции: формование, т. е. получение изделий определенной формы и размеров, и собственно прессования – уплотнение массы. Метод формования определяет анизотропию структуры, которая оказывает существенное влияние на формирование структуры и свойств технологических процессов спекания и графитации. При повышении давления в прессуемой массе уменьшается расстояние между частицами, образуется и увеличивается напряженная контактная поверхность между частицами и их конгломератами. Прочный блок образуется за счет капиллярных сил сцепления, сил сцепления адсорбционных пленок, а также сил молекулярного притяжения. Общим для всех методов прессования является то, что в определенных условиях под действием внешнего усилия углеродный материал подвергается пластической деформации, когда он течет подобно жидкости. Пластичность обусловлена внутренним трением пекового связующего, его свойствами, трением зерен в массе углеродистого материала и т.д. Поэтому, качество получаемых материалов зависит от количества связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава, формы зерен и других факторов, связанных с геометрией и расположением слоев.

4.2 Качественный анализ свойств и структуры электродов из кокса в процессе эксплуатации в металлургических печах

Для оценки структуры и свойств полученных образцов электродов с различными составами и типами электродной массы использовали специальную, описанную во второй главе, методику имитационной руднотермической плавки кремния. Задачей исследования заключалась в оценке влияния температуры и времени контакта расплава с углеграфитовым образцом на состояние последнего. Предварительно было подготовлено несколько образцов электродов в виде цилиндра. На спроектированной лабораторной установке (рисунок 4.6) образцы с торцевой части закрепляли через резьбовое соединение к основе цилиндра по его оси. Измерение и контроль

температуры осуществляли при помощи контактной термопары ТХА, также закрепленной на штативе.

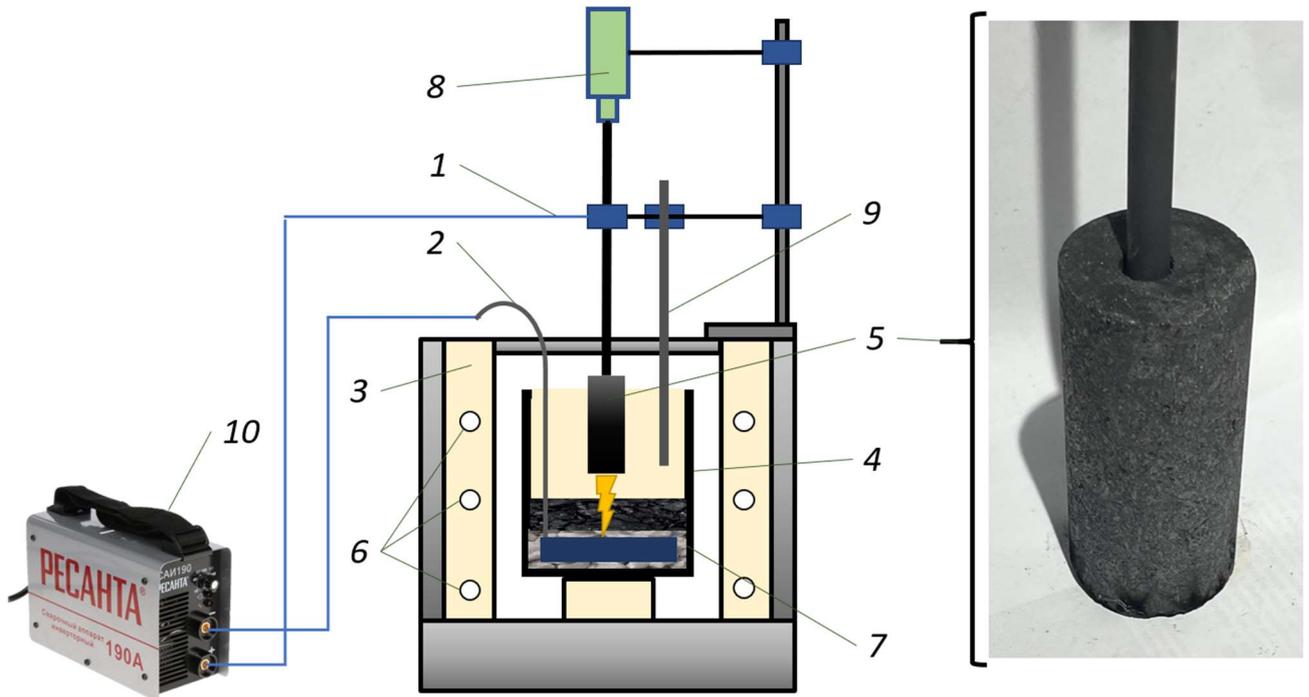


Рисунок 4.6 – Лабораторная установка для карботермического восстановления кремния: 1 – токоподвод; 2 – токоподвод в виде стального стержня; 3 – шахтная печь; 4 – графитовый тигель; 5 – сварочный угольный электрод с насадкой из исследуемого материала; 6 – нагревательный элемент; 7 – подушка из шихты; 8 – штанга; 9 – термопара ТХА; 10 - сварочный аппарат.

Имитационный эксперимент карботермического способа производства кремния с образцами электродов проводили в механических мастерских Горного университета методом электродуговой сварки в близких к промышленным условиям (интервал температур 100-1750°C), где основой металлургической системы был сварочный аппарат (Ресанта А190, Россия) для создания дуги над шихтой и «расплавом». Для этого, на дно углеграфитового тигля, установленного на стальную подложку, засыпали кварц и слой активного углерода (древесный уголь), образцы электродов по осевой линии «одевали» на сварочный электрод. На электрод подавали ток, устанавливали электрическую дугу. Тестируемый образец выдерживали в условиях электродуговой сварки до появления первых корольков кремния. полного расплавления шихты, и появления расплава кремния (время от 60 до 180 минут для каждого случая). Далее образцы снимали с электрода, очищали поверхность от расплава, и оправляли на изучение структуры и свойств.

Структуру и свойства своих приготовленных образцов электродов из кокса Волгоградского НПЗ, приготовленных по различным методикам (с этапом термофизической обработки и без нее), сравнивали по этим показателям со стандартными углеграфитовыми

электродами марки МУГВ (ГК «Элб», Россия). Характерные разрушения и проблемы наблюдались сразу после извлечения электрода из печи, которые выражались в утонении электрода, вызванного выгоранием его стенок, небольшими трещинами и сколами, а также окислением электрода и сублимацией в нижней его части.

Электроды как расходный продукт переработки нефтяного кокса подвергаются технологическому обжигу и графитации с целью получения свойств и качеств, необходимых для высокой проводимости тока, химической и механической стойкости при дальнейшей эксплуатации в печах [78]. Установлено, что заданная структура, как и состав электродов обеспечивают устойчивую работу руднотермических печей, повышают производительность и снижают энергопотребление. Во время нагрева шихтовых материалов и их плавления 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. Так, в некоторых случаях на руднотермических печах по этим причинам при снижении производительности процесса увеличивается расход электроэнергии на 20-30% [50, 51].

После предварительной прокалки и очистки электродной массы от примесей во вращающихся печах проводили ее обработку в специальном экструдере. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов подтверждает, что в результате термического и физического воздействия происходит утончение и уплотнение между собой волокон кокса, и также, снижаются межплоскостные расстояния слоев при их приведенной длине.

Результаты испытания уже готовых образцов электродов указывают на стабилизацию коэффициента термического расширения, высокий уровень электропроводности, и повышенную стойкость в расплаве печи. При этом, данные аналитического исследования подтверждают, что для большинства импортных электродных масс из электродного кокса при однородной толщине частиц, характерно их значительные отклонение по длине и толщине иглообразных фаз, что может быть обусловлено перепадами температуры прокаливания в заданном объеме электродной массы, также, и в отдельно взятой грануле кокса.

С другой стороны, ограничение условий для получения направленной (ориентированной) структуры кокса приводит к образованию дефектных участков образцов электрода, с образованием зон с неоднородными площадями и дефектами.

На рисунке 4.7 показана зависимость увеличения длины частиц кокса (зародышей волокнистых фаз) от температуры прокаливания во вращающейся печи.

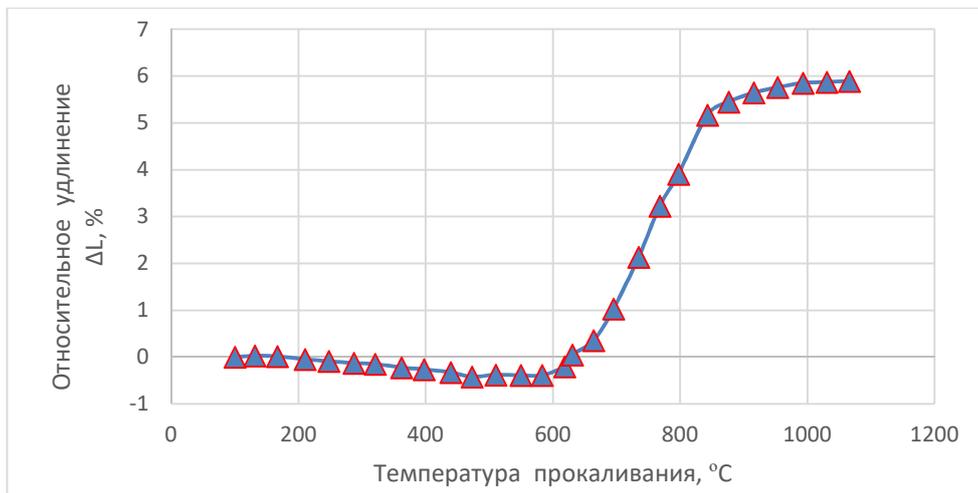


Рисунок 4.7 - Зависимость величины относительного удлинения электродов от окончательной температуры прокаливания

Из рисунка видно, что даже после стадии заключительной прокаливания имеются проблемы с некоторыми свойствами образцов, в частности с относительным удлинением, это обосновывает необходимость дополнительной операции термофизического воздействия. Подобные технологические этапы имеют место на предприятиях электродных компаний в США (USA Carbon Ltd.) и Китае (Qingdao Tenny Carbon Co. Ltd.) [117].

Комплексное модифицирование «зеленой» электродной массы в режиме полукоксования безусловно необходимый этап для формирования первичной слоистой структуры кокса, но он не обеспечивает необходимых параметров и свойств электрода, и согласно данным рентгеноструктурного анализа, в ее образцах присутствуют сгустки связующего пека и волокна различной длины и толщины. Помимо этого, в составе электродной массы остаются остатки полупродуктов нефтяного кокса, примеси серы и внутренней влаги, и частицы непрореагировавшего полимера (модификатора) [1].

Также результаты рентгенофазового анализа указывают на несовершенство структур связанных с наличием участков, где нет плотных межслойных соединений в виде плотной упаковки направленных волокон (рисунок 4.8). Это создает определенные проблемы для будущего формирования и равномерного распределения графита в «теле» УГМ, и, следовательно, самого электрода. Именно этот факт объясняет «покраснения» на поверхности электрода во время проведенных опытов с образцами различных масс, и приводит к наличию локальных перегревов на поверхности электрода во время плавки в металлургическом агрегате любого типа [73]. Неравномерность и неоднородность структуры приводит в первую очередь к наличию участков различной величиной электросопротивления, которые проявляются при подаче амперной нагрузки. Как следствие, на этих участках электрода наблюдаются трещинообразование, сколы и осыпания боковой поверхности, наряду сублимацией [9].

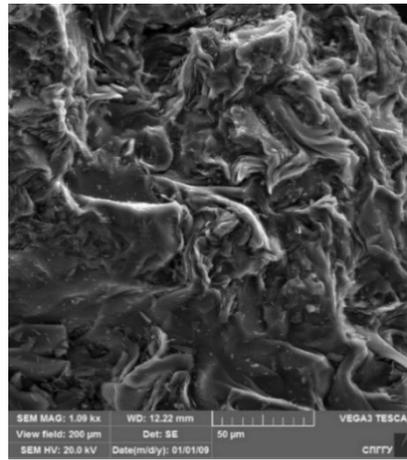


Рисунок 4.8 – Исходная микроструктура прокаленного кокса

Предварительная обработка нефтяного кокса во вращательных печах до конца не обеспечивает у него образование необходимой структуры для подготовки качественной электродной массы, и согласно данным рентгеноструктурного анализа, в ее образцах присутствуют зародыши слоистой структуры различной длины и толщины, а межплоскостные расстояния между волокнами не упорядочены. С другой стороны, прокалка нефтяного кокса позволяет отвести внешнюю и внутреннюю влагу из будущей электродной массы, а удалить остаточные летучие вещества и серу, что доказывает необходимость проведения данной технологической операции [157].

Таким образом, структурный анализ указывает на необходимость дополнительной обработки электродной массы для придания электроду равномерной и анизотропной структуры, которое можно достичь при помощи наложенного давления, и при заданной температуре нагрева (операции термофизического воздействия на массу для производства электрода).

4.3 Электронномикроскопическое исследование углеродных масс после термофизического воздействия

Исследования образцов углеродной массы на различных стадиях обработки проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM- анализ), которые были выполнены на Tescan Vega 3 (детекторы SE и BSE) сканирующем электронном микроскопе (SEM) оснащенным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS). Данный прибор использовался для изучения морфологии и композиционного распределения элементов поверхности углеграфитовой электродной массы. SEM-изображения были получены при 120 μ A и 20 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE) и детектора обратно рассеянных электронов (BSE).

Ранее была изучена стадия технологического процесса подготовки электродной массы и созданы математические модели ее обработки во вращающихся печах. На рисунке 4.9 приведены снимки исходной микроструктуры зеленой и обожженной в трубчатой печи, на которой видны зародыши иглообразных фаз различного размера.

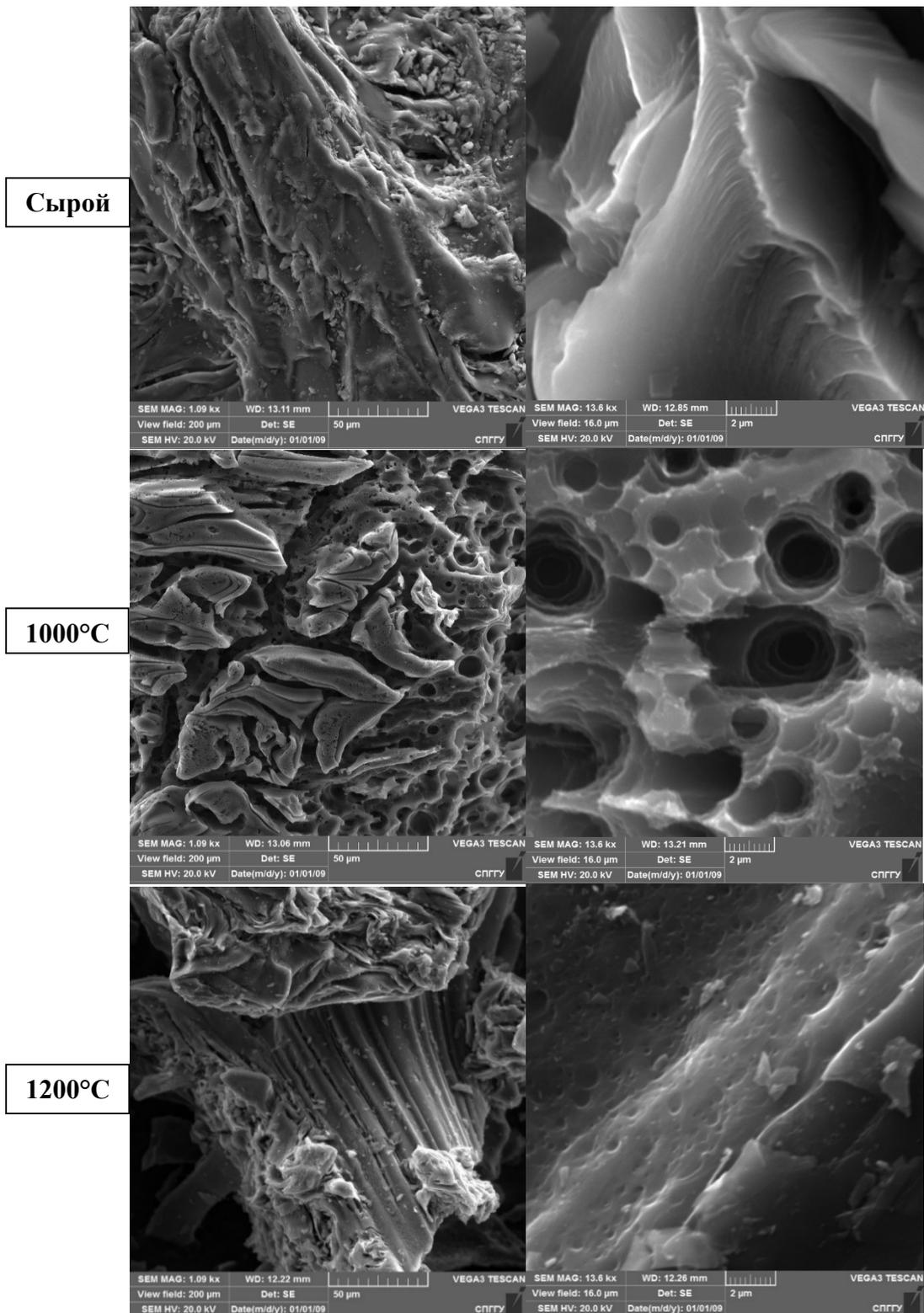


Рисунок 4.9 - Образцы массы различной степени прокаленности во вращающейся печи (сырой образец, 1000°C, 1200°C).

Разработанный способ (Патент РФ на изобретение №2784238. Установка для получения игольчатого кокса) позволит получать электродные массы с заданными свойствами. Технические и технологические мероприятия, связанные с производством электродов металлургических печей (руднотермические и дуговые сталеплавильный печи), могут быть использованы для

предприятий производителей электродов. На рисунке 4.10 представлена эволюция структуры электродной массы во течении периода термофизического воздействия.

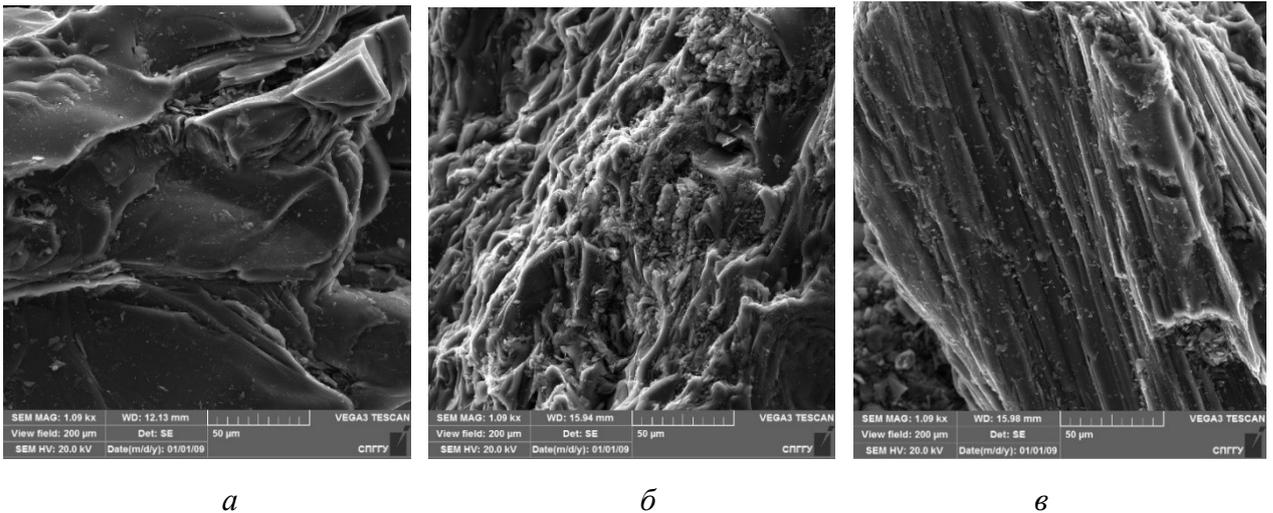


Рисунок 4.10 - Структура электродной массы из прокаленного кокса: *а* – до обработки в экструдере; *б* – после обработки в экструдере при температуре ниже 450°C; *в* – после обработки в экструдере при включенном шнеке в температурном интервале при температуре 450-520°C

Видно, что в следствие обработки в экструдере даже при минимальных скоростях и давлении, происходит уплотнение межслойных соединений, иглообразные фазы становятся упорядоченными и направленными. В экструдере формируется заданная размерная структура с более плотной упаковкой слоев.

По-нашему мнению, у полученного после термофизической обработки образца УГМ проявляется волокнисто-поточная анизотропия, выраженная в удлиненных пучках доменов. В соответствии с российской 10-ти бальной шкалой оценки микроструктуры по ГОСТ 26132-84, считаем, что полученного образца УГМ наблюдается средневолокнистая микроструктура, что соответствует 4 баллам (рисунок 4.11) (размер волокон 12-20 мкм) по 10 бальной шкале.

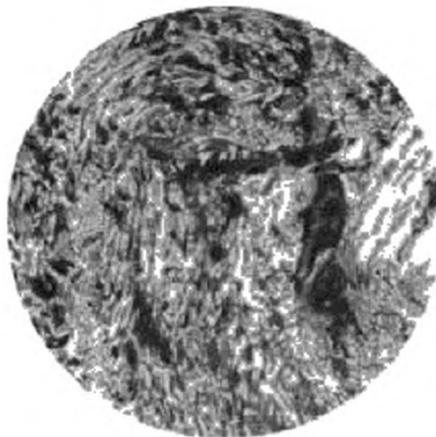


Рисунок 4.11 – Средневолокнистая структура нефтяных коксов по ГОСТ 26132-84 [25]

На рисунке 4.12 представлена увеличенная слоистая матричная структура кокса, полученная после термофизической обработки. Путем наложения специальной трафаретной

матрицы в инфракрасном цвете согласно разработанной методике удастся определить геометрические размеры фаз и их количество на заданной площади.

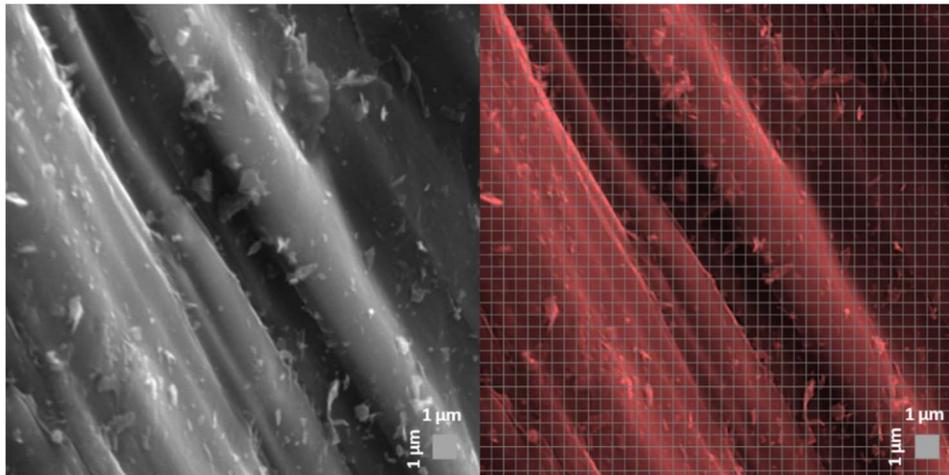


Рисунок 4.12 - Увеличенная матричная структура кокса после экструдера для расчета и определения размера фаз

В разработанной конструкции экструдера была проведена обработка 3 образцов электродной массы при различных технологических параметрах. В результате проведенных опытов при заданных параметрах (температура коксования, давление на матрицу, скорость вращения шнека) была получена структурированная электродная масса. Рентгеноструктурный анализ образцов обработанной массы показал наилучшие результаты и структуру матрицы в интервале температур 450-520°C при давлении 60-80 МПа. Заданные условия обеспечивают получение равномерно направленной, слоистой структуры анизотропного кокса со средним размером 12-20 мкм и заданной длине по всему объему электродной массы, при плотной упаковке межслоистых соединений в виде волокон. На рисунке 4.13 показаны типичные структуры для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера.

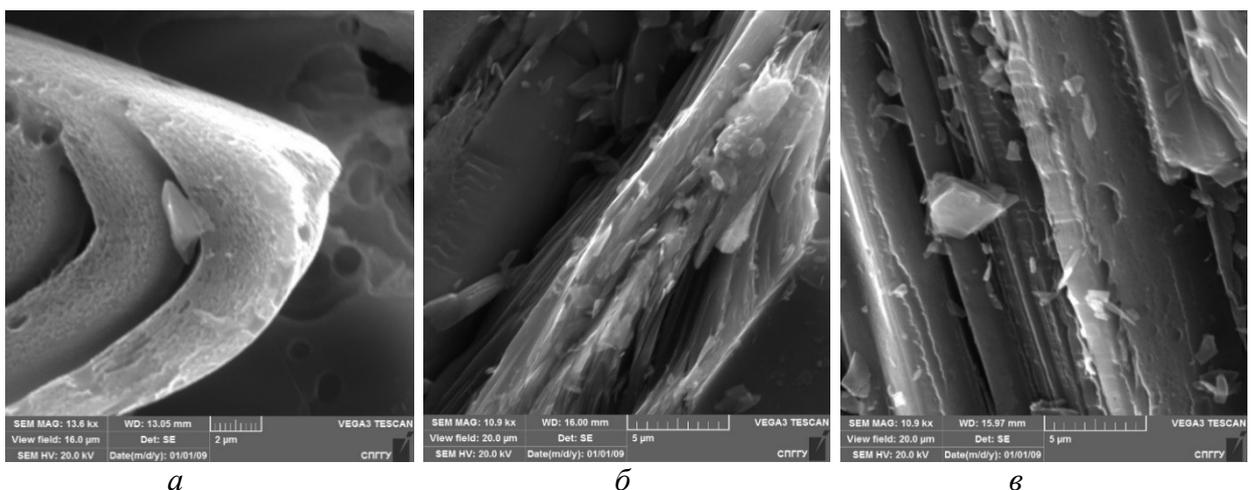


Рисунок 4.13 - Типичные структуры для одного из образцов при различных вариантах работы экструдера; *a* – исходное состояние после проковки во вращающейся печи; *б* – после нагрева в экструдере при выключенном шнеке; *в* – структура после полной обработки в экструдере.

Исходя из предполагаемого эффекта от термофизического воздействия на структуру прокаленного кокса была построена 3D –модель «идеального» электрода (рисунок 4.14). Данная модель необходима для сравнительной оценки полученных практических результатов для различных технологических режимов и составов электродов. Критерием построения является отсутствие дефектных участков, и получение направленной (ориентированной) структуры в продольном направлении.

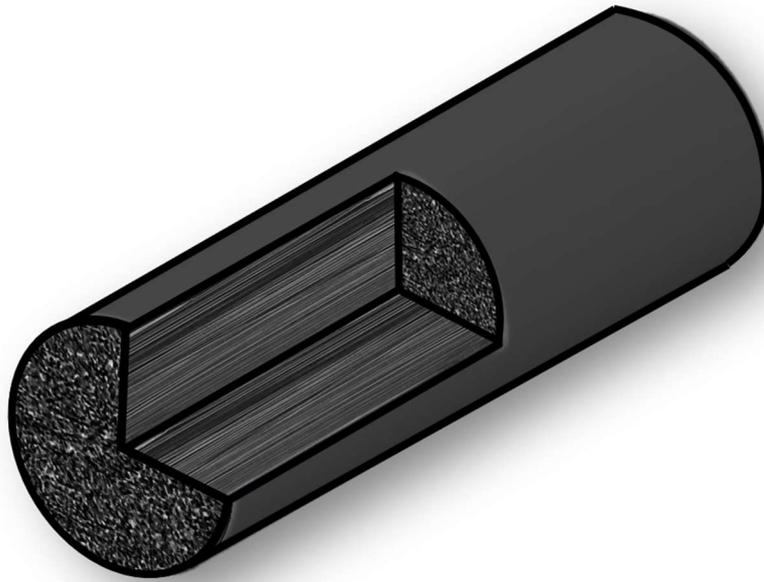


Рисунок 4.14 - 3D –модель «идеального» электрода для анализа структуры по рисунку 4.13 (в)

Таким образом, для получения целевых значений по свойствам (электропроводность, теплопроводность, прочность), необходимо стремиться к равномерному распределению иглообразных фаз, их однородной толщине и длине по всему объему электрода. Кроме этого, нужно сохранить направленную межслоистую структуру в поперечно разрезе, и это возможно добиться только при экструзии.

Видно, что полученная структура образца электрода после обработки в экструдере со включенным шнеком, имеет минимальные отклонения и дефектные участки практически отсутствуют (4.10 в). С другой стороны, видны дефектные структуры после модифицирования полимерами. По-видимому, это связано с тем, что порции модификатора в электродной массе в период полукоксования находились или в избытке, что проявляется дефектными образованиями переплетенных волокон, или связано с недостатком полимера и образованиями сгустков нефтяного пека между слоистыми соединениями и зародышами иглообразных фаз (4.10 в).

В исходном состоянии после модифицирования полимером зародыши иглообразных фаз расположены неупорядоченно, имеются участки с большими межплоскостными расстояниями. С другой стороны, после экструдера с выключенным шнеком видно, что при наложенном

давлении в режиме коксования (450-520°C), формируется направленная структура электродной массы с плотной упаковкой слоев, и минимальным расстоянием между волокнами. При включенном шнеке и при заданных скоростях экструзии размеры волокон становятся практически одинаковыми и образуется слоистая, упорядоченная структура кокса. Таким образом, при помощи термофизического воздействия удалось улучшить структуру электродной массы из кокса. Эти факторы влияют на показатели термического расширения и потенциальное качество электрода по другим свойствам.

Полученные образцы после формовки и обжига, выдерживали в условиях высоких температур от 700-1650°C, приближенных к условиям руднотермической плавки, в соответствии с разработанной методикой тестирования, и отправляли на исследование структуры и свойств.

По сравнению со стандартными образцами, электроды из структурированной массы имеют меньше разрушений, небольшую площадь окисления поверхности, и сохраняют заданную первоначально форму (рисунок 4.15).



Рисунок 4.15 - Внешний вид образцов сформованных из стандартного УГМ (а) и из структурированной после экструзии электродной массы (б) после эксперимента иммитационной руднотермической плавки кремния

Для полученных образцов с наилучшими структурными показателями проводили тестирование для определения значений удельной электропроводности, предела прочности объемной плотности и коэффициента линейного термического расширения.

4.4 Изучение свойств электродных масс и образцов электродов

Для изучения свойств электродных масс и электродов был проведен ряд стандартных тестов. Результаты испытаний электродов представлены в таблице 4.2, где соответственно: МУГВ – образец углеграфитового электрода производства ГК «Элб»; образец № 1 – электрод из прокаленного кокса; образец № 2 – электрод из кокса после термофизической обработки.

Таблица 4.2 - Результаты испытаний образцов электродов

Показатель	Результаты испытания электродов		
	МУГВ	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

Механические свойства электродов из углеграфитовых материалов (УГМ). Механические свойства включают в себя прочность, модуль упругости, трение. Любые УГМ обладают анизотропией прочности. Прочность материалов возрастает при повышении дисперсности исходных углеродистых материалов, достигая 100-120 МПа (при сжатии), но с уменьшением размеров зерна и слоистых фаз в большей мере снижается модуль упругости и увеличивается теплопроводность, а, следовательно, и термостойкость заготовок. Образцы №2 имеют более высокую прочность, чем образцы из массы после трубчатой печи. С увеличением температуры прочность УГМ возрастает в 1,5–2,5 раза, а затем снижается и достигает при 1800°C тех же значений, что и при 20°C.

При наложении напряжения происходит хрупкое разрушение после небольшой упругой деформации. С повышением температуры для большинства УГМ модуль упругости увеличивается (в 1,6 раза в интервале температур 1500–1750°C). Образцы №2 являются одним из наиболее термостойких материалов ввиду сравнительно большой прочности при высоких температурах, малого модуля упругости и теплового расширения в сочетании с высокой теплопроводностью.

Для повышения износостойкости углеграфитовые материалы пропитываются металлами и некоторыми неметаллическими соединениями, например, фосфора. Отмечаются, что все УГМ содержат минеральные примеси и серу. Их количество зависит от содержания золы и серы в углеродистых веществах, используемых в качестве сырья, а также от температуры обработки УГМ. В результате тестирования было определено, что максимальной зольностью обладают материалы, полученные на основе образцов партии №1, а минимальной из малозольных материалов после обработки во вращающихся печах. В материалах с массой после экструдера зольность не превышает 0,5%.

Электроды в печах РТП, где кроме высоких температур, имеет место еще и длительное взаимодействие с агрессивными средами должны иметь высокую химическую стойкость. С увеличением упорядоченности кристаллической структуры УГМ повышается температура начала реакции и уменьшается скорость реакции. При 600°C стойкость образцов №2 к окислению в 4-5 раз выше стойкости обычного графита.

Для всех образцов во время испытаний установлена экстремальная зависимость электропроводности от температуры, так как электропроводность любого полупроводника с увеличением температуры падает, а металла – растет. Существует минимум температурной зависимости сопротивления, его положение смещается в область более низких температур при совершенствовании кристаллической структуры образца (рисунок 4.16). Для обожженных материалов всех образцов до 1600°C удельное сопротивление уменьшается. Такая же зависимость сохраняется и в интервале 400–600°C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к обратному эффекту. Можно заключить, по результатам тестирования, что все углеродные материалы, полученные на основе нефтяных коксов, имеют удельное электрическое сопротивление от 10 до 45 мкОм·м.

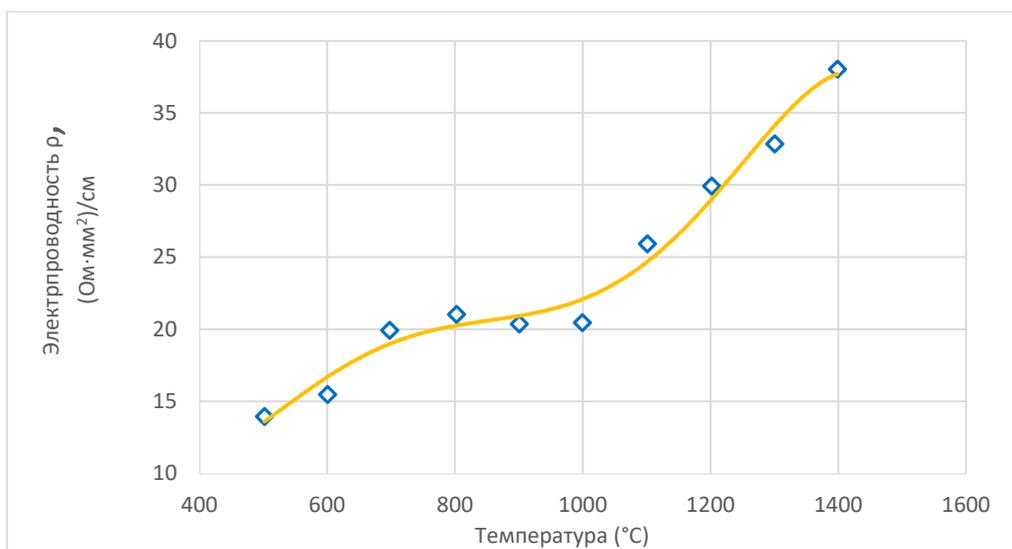


Рисунок 4.16 - Зависимость электросопротивления от температуры для образцов №2

Из-за различия в структуре электропроводность всех полученных образцов имеет анизотропию. В материалах, полученных экструзией, она выше в направлении, перпендикулярном направлению наложения давления. Коэффициент анизотропии изменяется в пределах от 1,5 до 2 и увеличивается с уменьшением дисперсности частиц углеродистого вещества и толщины волокон. Дефекты микроструктуры и макроструктурные недостатки (например, пористость) приводят к увеличению удельного электросопротивления. Результаты испытаний по изменению значения пористости представлены на рисунке 4.17.

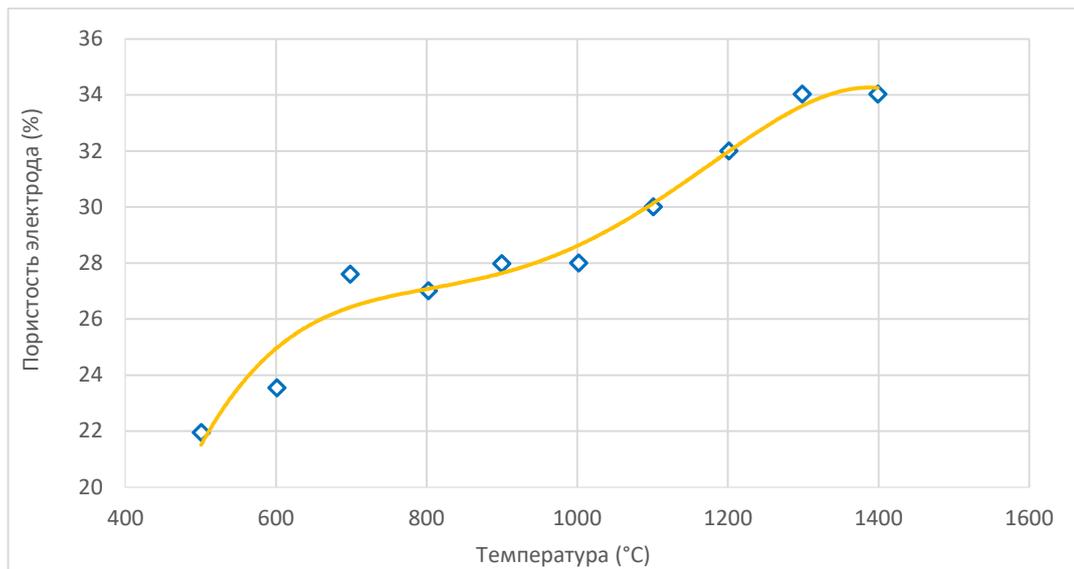


Рисунок 4.17 - Зависимость значения пористости от температуры для образцов №2

Электросопротивление всех образцов уменьшается при увеличении температуры, и температурная зависимость имеет отрицательный температурный коэффициент. Удельное электрическое сопротивление образцов №2 минимально в интервале температур 500–1500°C. При этом, у более совершенных по структуре УГМ минимум на температурной зависимости электросопротивления появляется при более низких температурах указанного интервала. Минимум в температурной зависимости удельного электросопротивления обусловлен взаимодействием двух факторов: падением электросопротивления аморфного углерода, который имеет свойства полупроводника, и ростом электросопротивления упорядоченного (кристаллического) углерода, обладающего совершенно другими свойствами.

Теплопроводность определяется тепловыми колебаниями решетки монокристалла. Теплопроводность полученных образцов изменяется в широком диапазоне. Теплопроводность увеличивается с повышением температуры, и также, для всех образцов характерна анизотропия свойств теплопроводности. Теплоемкость всех образцов углеграфитовых материалов мало зависит от условий их получения. Теплоемкость увеличивается с повышением температуры, а затем стремится к постоянной величине, установленной законом П. Дюлонга и Пти де ла Круа.

Термическое расширение определяет стойкость материала к тепловому удару. Углеграфитовые материалы обладают анизотропией термического расширения, которое в

параллельном направлении меньше, чем в перпендикулярном. Для всех образцов электродов из массы после экструзии среднее значение коэффициента линейного расширения в интервале 900–1800°C составляет $3,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ и различается от других образцов не более чем на 10-15%. На рисунке 4.18 показана зависимость коэффициента термического расширения от температуры.

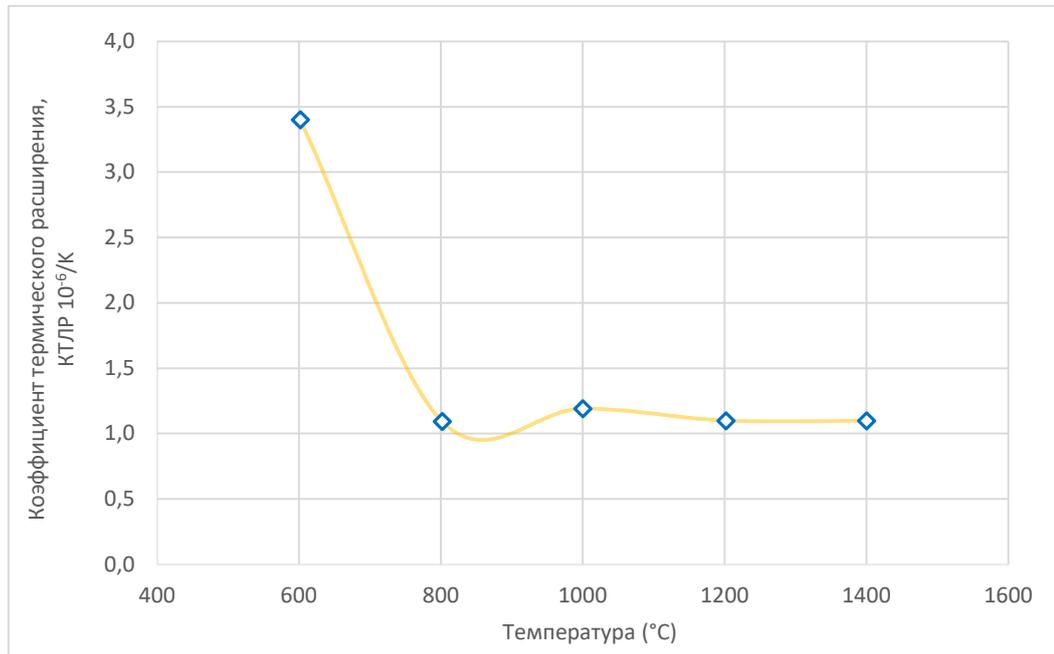


Рисунок 4.18 - Зависимость коэффициента термического расширения от температуры

Испытания показали, что линейное расширение всех образцов зависит от природы исходных твердых углеродистых веществ и температуры их прокаливания.

4.5 Соответствие математической модели с фактическими разрушениями электрода в расплаве

Электроды руднотермических печей подвергаются экстремальным условиям во время плавки. Оценить и спрогнозировать изменение формы и поверхности электрода в условиях химически агрессивной и высокотемпературной среды представляется весьма трудным, поэтому разработка математической 3D-модели представляется актуальной задачей.

Заметное разрушение электродов происходит вследствие попадания на его поверхность капель металла и шлака. Особенно этот процесс получает развитие при близком расположении электродов к поверхности расплава, что соответствует режиму регулирования дуги при минимальном напряжении на печи РТП. Недопустимо науглероживание металла путем опускания электродов в шахту печи. Около 60-70% общего расхода электродов приходится на процесс окисления. Поэтому, большое значение для повышения стойкости электродов приобретает создание хорошего уплотнения между электродом и сводом. На расход электродов, кроме перечисленных факторов, влияют тип процесса, длительность плавления, сортамент выплавляемых сталей, емкость печи и т.д.

В качестве исходных данных для построения модели электрода необходимо учитывать величины негативного воздействия на поверхность и структуру в процессе плавки кремния в руднотермической печи. Так, при увеличении токовой нагрузки (подводимой мощности) для интенсификации ввода электрической энергии в печь и снижения продолжительности плавки, в отдельных случаях наблюдается трещинообразование торцов электродов, что приводит к сколам и поломкам и, соответственно, к несанкционированным простоям печи, неконтролируемому повышению содержания углерода в металле и высокому расходу электродов. Начиная с 100°C, соответствующих температуре нижнего торца электрода («подошвы») до 1800-2000°C, температура снижается примерно до 1000-1200°C вблизи свода печи и до 400-600°C на своде печи до механизма привода электродов. Учитывая теплоемкость стандартного углеграфитового электрода была создана 3D-модель в программном модуле ANSYS 2021 R1 (рисунок 4.19). В качестве исходных данных использовались параметры углеграфитового электрода марки МУГВ, моделирование было проведено в пакете ANSYS Mechanical.

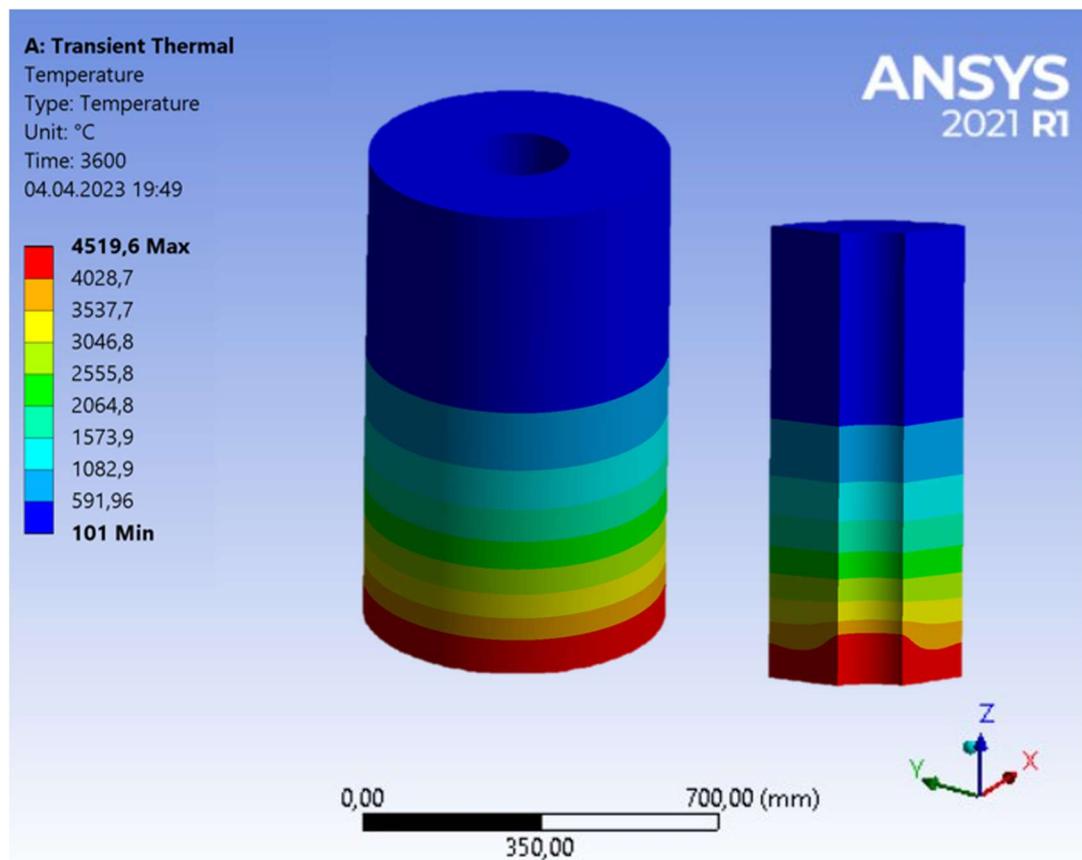


Рисунок 4.19 - 3D-модель в программном модуле ANSYS 2021 R1

Результаты моделирования показали, что продольные и поперечные градиенты температуры вызывают значительные термические напряжения. Эти высокие напряжения приводят к образованию трещин внутри электрода и на его поверхности, которые могут привести к серьезным потерям материала в процессе плавления.

Необходимо стремиться к снижению расхода электродов, так как их доля в общей стоимости передела составляет заметную величину. Расход электродов колеблется в пределах 150-220 кг на 1 т металлургического кремния.

Созданная математическая модель учитывает теплопроводность внутри частиц и теплообмен в объеме печи в результате химического воздействия расплава и газов, что согласуется с полученными результатами испытаний электродов, выполненных из электродной массы после экструдера (рисунок 4.20).

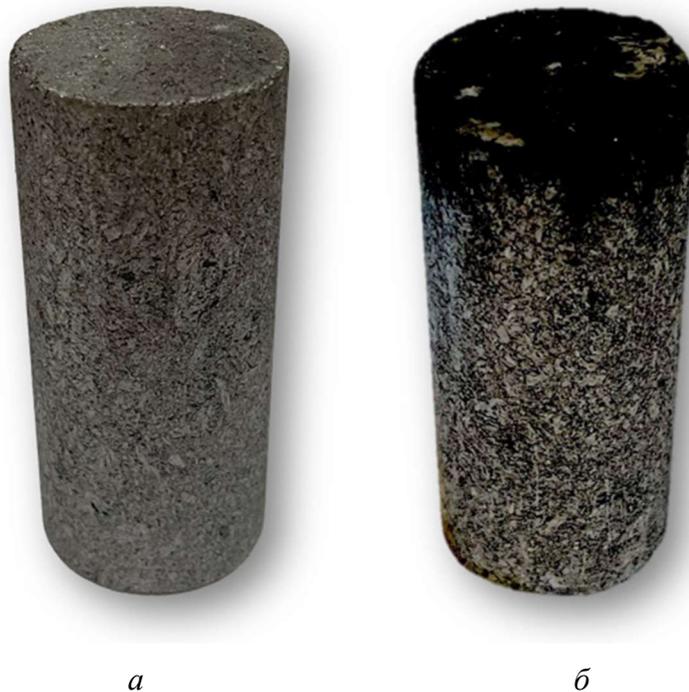


Рисунок 4.20 - Образец электрода из структурированной УГМ: до (а) и после (б) имитационной руднотермической плавки

Анализ образцов показал, что после плавки они, в целом, сохранили форму, за исключением небольших сколов в торцевой части. Больших разрушений и трещин на поверхности электрода не обнаружено. С другой стороны, на электроде после выдержки в экстремальных условиях плавки от 1800-2200°C, видны небольшие участки нагара и налипания расплава, поверхностной сублимации. Налипания расплава связаны с локальной неоднородностью структуры и образованием каверн.

Проведенные исследования с электродными массами на разработанном экструдере показали, что при оптимально выбранных параметрах (температура нагрева, давление на матрицу, скорости вращения шнека) получается равномерная и структурированная масса кокса.

Таким образом, по показателям образцы из структурированной электродной массы после экструдера не уступают стандартным образцам из кокса китайского производства. В этой связи, предлагается ввод новой стадии операции в рамках цикла производства углеграфитовых

электродов – термофизической обработки УГМ после прокалки, обеспечивающей качественное улучшение структуры электродной массы в контуре запатентованного экструдера («установке для производства игольчатого кокса»). На стандартной технологической схеме (рисунок 4.21) эта операция выделена зеленым цветом [9].

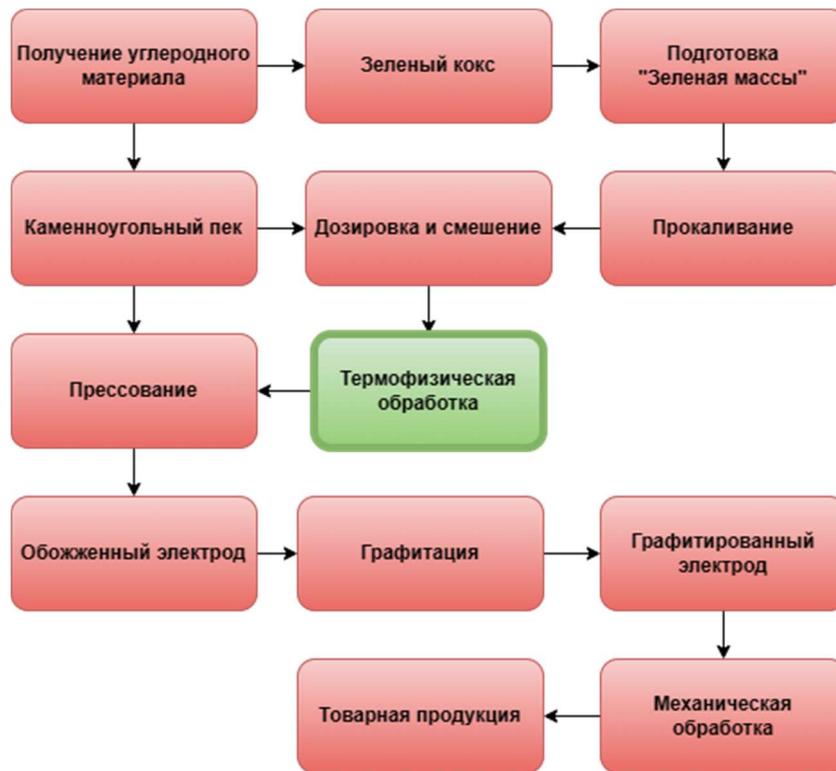


Рисунок 4.21 - Модернизированный цикл производства углеграфитовых электродов

4.6 Оценка экономического эффекта от внедрения предложенного решения

Общими признаками и критериями эффективности РТП, в отличие от печей сопротивления ДСП, являются следующие параметры:

- удельное электрическое сопротивление шихты резко изменяется при нагреве и повышении температуры, при этом в холодном состоянии шихта (слой кварцита и древесного угля) не электропроводна;

- удельный расход электроэнергии при их получении находится в пределах 1900-2200 кВт·ч на 1 т кремния (при плотности тока до 7,5-8,2 А/см²):

- в расплавленном состоянии шихта представляет собой ионный раствор, проводимость которого также зависит от температуры и химического состава (содержания примесей). Объем расплава и шихты, участвующих в проведении тока, меняется при изменении температуры. Это определяет возможность параллельного существования проводников разного рода – нелинейного активного сопротивления шихты и расплава и электрической дуги;

- после образования дуги температура плавления шихты до образования расплава составляет 1200-2200°C, что определяет высокие удельные расходы электроэнергии на выпуск

металлургического кремния, а также, наличие мощного энергетического комплекса (выработка силовой и технологической энергии);

- непрерывный режим работы печи в течение 365-730 сут., и электродов 60-120 сут.;
- электрический режим работы относительно стабилен (в отличие от ДСП): амплитуда тока и эксплуатационные короткие замыкания практически отсутствуют.

Для оценки экономического эффекта при изменении условий прокалки нефтяного кокса, и при вводе дополнительной операции термофизического воздействия на электродную массу необходимо определить положительные статьи материального и энергетического баланса, дающие этот эффект во время руднотермической плавки. С учетом количественных показателей материального и энергетического баланса были выполнены экономические расчеты. Для расчета экономической эффективности проекта были выбраны в качестве показателей исходных параметров действующего кремниевого производства, входящие в параметры и статьи себестоимости металлургического кремния. Учитывались удельный расход электроэнергии, расход электродов и срок службы в рамках действующего производства металлургического кремния. В качестве базовых выбраны показатели электродов китайского производства на УАЗе (РУСАЛ кремний). Для расчетов были введены параметры, полученные в результате исследования, и был сосчитан сравнительный экономический эффект. В результате удельный расход электродов по заявленным характеристикам электродов снижается на 10–15%. Удельный расход электроэнергии снижается на 1500 кВт час на тонну кремния за счет повышения показателей электросопротивления.

Разработка модели специального экструдера для получения электродных масс с заданной структурой, обеспечивает стабильную работу оборудования и энергетический режим металлургических печей. Обоснован выбор регулируемых технологических параметров, влияющих на структуру и свойства электродов промышленных электрических печей при экструзии углеродной массы на конечной стадии производства.

Для экономической эффективности карботермического процесса в печах РТП существуют определенные критерии, когда необходимо снизить расход электрода. В нашем случае, рациональные режимы прокалки нефтяных коксов в заданных пределах во вращающихся печах обеспечивают образование первичных слоистых структур для электрода без вредных примесей, а термическая обработка и экструзия электродных массу упорядочивают структуру будущего электрода, снижая в дальнейшем потери и расход электрода во время плавки. После термофизического воздействия при снижении пористости и поверхностных улучшаются ключевые показатели (критерии), такие как электропроводность и теплопроводность, которые влияют на уменьшении удельного расхода электроэнергии. При использовании данной технологии производства электродов планируется получать продукцию более высокого качества

– кремния 99,5%. Выход годного повышается за счет снижения потерь техногенного оксида кремния (микросилики) за счет устойчивого энергетического режима печи.

Для расчета экономического эффекта было произведено при сравнении показателей для электрода, полученного по стандартной технологии, и электрода по предлагаемой технологии. Расчет выполнен с учетом текущих цен на электроды и электрическую энергию. Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Данные для расчета экономической эффективности рудотермической плавки

Критерии	Электрод по стандартной технологии	Предлагаемая технология	Изменение, %	Экономический эффект, тыс. руб.
Удельный расход электрода на 1 т металлургического кремния, кг/ т	220	190	-15,9	1200
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/ т	2200	1900	-13,6	2300
Срок службы электрода, сут.	90	120	+33	1500
Выходной продукции (металлургического кремния), %	60	72	+20	4000

Таки образом, новые свойства электрода дают возможность снизить удельный расход электрод электроэнергии на 8-15%, уменьшить расход электродов на 7-9%, и повысить срок службы электрода на 30-40 суток. В пересчете на 1 т металлургического кремния (с выходом годного – 70-72%), полученного в рудотермических печах, экономический эффект составляет 8-10 млн рублей. Таким образом, предлагаемый вариант переработки массы позволяет получить образцы электродов, которые соответствуют показателям в соответствии со стандартом качества ИСО:2000. Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта

Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта:	Численный показатель
Сумма чистой прибыли деятельности предприятия (руб.)	9 768 500
Рентабельность продукции (прибыль / затраты) (%)	83%
Рентабельность общих вложений (прибыль / общая сумма финансирования) (%)	102%
Срок окупаемости (мес.)	10

4.7 Выводы по четвертой главе

Проведенные исследования доказывают целесообразность ввода операции термического и физического воздействия на электродную массу после прокалики во вращающейся печи. Оригинальная конструкция установки повышает производительность и позволяет получать высококачественный структурированный, слоистый кокс с заданным размером иглообразных фаз (длины и толщины), который может применяться в производстве крупногабаритных графитированных электродов для руднотермических печей.

1. 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).

2. 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.

3. 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.

4. 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.

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

Второе защищаемое положение. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации рассмотрен и изучен комплекс дополнительных мер по подготовке углеграфитовой 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 углеграфитовых электродов руднотермических печей для увеличения срока службы электродов и повышения энергоэффективности процесса плавки.

На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований можно сделать 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, что в конечном итоге обеспечит значимый экономический эффект и укрепит технологический суверенитет России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адушев, М.Н. Современные проблемы нефтеперерабатывающей промышленности России // Вестник ПГУ. Серия: Экономика. - 2015. - Т. 24 - №1 – С. 55-68.
2. Анализ мирового рынка нефтяного кокса в 2018-2022 гг., прогноз на 2023 – 2027 гг. — Текст : электронный // BusinesStat готовые обзоры рынка : [сайт]. — URL: <https://businessstat.ru/catalog/id8149/> (дата обращения: 07.02.2023).
3. Анализ состояния конкуренции на рынке графитированных электродов.: Федеральная антимонопольная служба. Управление контроля промышленности. URL: <https://fas.gov.ru/documents/686291> (дата обращения: 05.10.2023).
4. Ансимов, А.А. О взаимосвязи теплообмена и режима обжига при производстве извести во вращающейся печи / Ансимов А.А., Меркер Э.Э., Кем А.Ю. // Advanced Engineering Research. -2015. - Т. 80, №1 - С. 79-85.
5. Арнаутов, А.Д. Физическое моделирование вращающихся печей для прокаливания кокса / Арнаутов А.Д., Лапаев И.Н. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2012. – №. 1. – С. 51-56.
6. Ахметов, А.Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков основная проблема глубокой переработки нефти / Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. // Баш. химический. журнал. - 2011. - Т.18., №2. – С. 93-98.
7. Ахметов, М.М. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования / Ахметов М.М., Карпинская Н.Н., Теляшев Э.Г. // Уфа: ИНХП. – 2018. – 584 С.
8. Багдасаров, Л.Н. Популярная нефтепереработка. // – М.: Платформа. - 2017. – 112 с.
9. 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.
10. Беленький, А.М. Температура: теория, практика, эксперимент. Книга 3. Методы контроля температуры / Беленький А.М., Дубинский М.Ю., Ладыгичев М.Г. // М.: Теплотехник. – 2009. – 536 С.
11. Белянинов, В.К. Машины и агрегаты металлургического производства : Сб. науч. тр. / Белянинова В.К., Дрозда В.Г., Жаворонкова В.А. // Москва : ВНИИметмаш. - 1984. - 190 С. .
12. Бижанов, А.М. Технологии брикетирования в черной металлургии / Бижанов А.М., Загайнов С.А. // Москва ; Вологда: Инфра-Инженерия. - 2020. – 256 С.
13. Богданов, С.П. Расчет руднотермических печей // СПб.: СПбГТИ(ТУ). - 2011.- 38 с.
14. Борисов, И.Н. Пути повышения эффективности работы цепных завес вращающихся печей // Цемент и его применение. – 2003. – №. 3. – С. 17-20.

15. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих веществ: учеб. пособие для вузов. / Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. // М.: Высшая школа. – 1980. – С. 472.
16. Бянкин, И.Г. Теплотехника: учебное пособие для СПО // Липецк, Саратов: Липецкий государственный технический университет, Профобразование. - 2020. - 69 с.
17. Ваганов, Р.А. Влияние различных режимов прокаливания сырого кокса на качество анодной массы и ТЭП предприятия // Красноярск: СФУ. - 2012. - №1. - С.1-4.
18. Вайтц, Р. Использование трубчатых вращающихся печей в горнообогатительной промышленности / Вайтц Р., Виндсхаймер Х., Вюббен П., Юхно В.В. // ГИАБ. - 2015. - № S1-4 - С. 207-213.
19. Васюков, А.В. Трансформация структуры углеродных материалов в процессе термической обработки / Васюков А.В., Ткачев С. М., Поляшкевич П. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. 2016. №1 С. 169-175.
20. Волошин, Н.Д. Освоение процесса прокаливания нефтяного кокса в псевдооживленном слое / Волошин, Н. Д., Кузеев, И. Р., Лизунов, А. Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1978. – №. 2. – С. 47-49.
21. Габдулхаков, Р.Р. Разработка технологии графитированных электродов для дуговых сталеплавильных печей при полимерной модификации сырья игольчатых коксов: дис. канд. техн. наук: 2.6.2. – СПб., 2023. – 154 с.
22. Габдулхаков, Р.Р. Оценка качества игольчатого кокса для производства графитированных электродов металлургических печей / Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Ефимов И.И., Спекторук А.А. // Цветные металлы. – 2022. - № 7. - С. 46-56.
23. Герасименко, Т.Е. Совершенствование и идентификация математической модели прокаливания углеродных материалов в барабанной вращающейся печи / Герасименко Т.Е., Мешков Е.И., Томилина А.А. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. - 2016. - №2. – С. 116-125.
24. ГОСТ 10200-83. Пек каменноугольный электродный. Технические условия: государственный стандарт Союза ССР: дата внедрения 1985-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 12 с.
25. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки структуры: государственный стандарт Союза ССР: дата внедрения 1985-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. Изд. Официальное. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2006. – 12 с.
26. Губинский, В.И. Металлургические печи: Учеб. пособие. // Днепропетровск: НМетАУ. - 2006. – 85 С.

27. Дворецкий, С.И. Техника и технологии псевдооживления: процессы термообработки и вулканизации / С.И. Дворецкий, В.Н. Королев, С.А. Нагорнов, В.П. Таров. // М.: Издательство Машиностроение-1. - 2006. - 232 С.
28. Дорогой электрод. – Текст электронный // ЭКСПЕРТ [сайт]. - URL: <https://expert.ru/expert/2017/40/dorogoj-elektrod/?ysclid=lnblixvmkx624001637> (дата обращения: 05.10.2023).
29. Ёкубов, М.М. Строение и принцип работы вращающейся печи / Ёкубов М.М., Угли Мухитдинов Р.Б., Леженкин Н.И. // Science and Education. – 2022. – Т. 3. – №. 6. – С. 553-557.
30. Емельянов, А.Н. Системный подход к выбору оптимального геометрического профиля вращающейся печи для обжига лёгкого керамзита // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2004. - Т.47, №10. - С. 82-85. .
31. Зернистые материалы. Псевдооживленное состояние. — Текст : электронный // Справочник химика 21 : [сайт]. — URL: <https://www.chem21.info/info/94106/> (дата обращения: 12.01.2020). .
32. Иванов, С.Л. Мониторинг состояния, прогнозирование и повышение остаточного ресурса трансмиссии и опорных подшипников трубчатых печей / Иванов С.Л., Фокин А.С., Потапенко В.С., Подхалюзин С.П. // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – С. 112-115.
33. Кайрлиева, Ф.Б. Математическое моделирование процесса прокаливания нефтяного кокса на Атырауском НПЗ / Кайрлиева Ф.Б., Буканова А.С., Оразова Г.А. // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – Т. 64. – №. 4. С. 129-132.
34. Капустин, В.М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / Капустин В.М., Глаголева О.Ф. // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – №. 1. – С. 3-12.
35. Козловский, Э.А. Барабанные вращающиеся аппараты: учеб. пособие / Козловский Э.А., Козловский А.Э., Повтарев И.А. // Иваново : ИГХТУ, 2019. – 106 с.
36. Кокс. – Текст электронный // ЛУКОЙЛ [сайт]. - URL: <https://lukoil.ru/Products/business/petroleumproducts/coke?ysclid=lmhlux7fa124548374> (дата обращения: 15.09.2023).
37. Кононова, В.Ю. Может ли нефтегазовый сектор стать источником роста российской экономики? / Кононова В.Ю., Заверский С.М. // Всероссийский экономический журнал ЭКО. – 2016. – №. 12 (510). – С. 48-65.
38. Кордон, М.Я. Теплотехника. Учебное пособие / Кордон М.Я., Симакин В.И., Горешник И.Д. // Пенза: Издательство ПГУ. - 2005. - 167 с.
39. Корепанова, К.Г. Анализ работы установки прокаливания кокса / Корепанова К.Г., Шевченко М.А. // Наука и образование сегодня. – 2017. – №. 12 (23). – С. 20-21.

40. Кривалдин, В.А. Теория, конструкции и расчеты металлургических печей: Учебник для техникумов. В 2-х томах. Т. 1. / Кривалдин В.А., Филимонов Ю.П. // М.: Металлургия, 1986. – С. 479.
41. Крутский, Ю. Производство угляграфитовых материалов: учеб. пособие. // Новосибирск: Изд-во НГТУ. – 2012. – 116 С.
42. Кубасов, А.А., Химическая кинетика и катализ. Часть 1. // М.: Изд-во Московского университета. - 2004. – 144 С. .
43. Кудинова, А.А. Выщелачивание ванадия из нефтяного кокса процесса замедленного коксования гудрона смеси западносибирских нефтей / Кудинова А.А., Кондрашева Н.К., Рудко В.А. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2021. – №. 57. – С. 19-28. .
44. Ламзина, И.В. Зарубежная практика использования альтернативного топлива из отходов для цементной промышленности / Ламзина И.В., Желтобрюхов В.Ф., Шайхиев И.Г. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 17. – С. 85-88. .
45. Лебедев, А.Ю. Исследование влияния характера изменения температуры и состава газовой среды на структуру и свойства карбонизованных остатков // Современные проблемы гражданской защиты. - 2013. - Т.9, №4. - С. 67-70.
46. Левашова, А.И. Химическая технология углеродных материалов: Учебное пособие. / Левашова А.И., Кравцов А.В. // Томск : Изд-во ТПУ. - 2008. – 112 с.
47. Липантьев, Р.Е. Влияние элементного состава нефти различных месторождений на эксплуатационные свойства мазута / Липантьев Р.Е., Тугубалина В.П. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2012. – №. 9-10. – С. 52-56.
48. Лисиенко, В.Г. Вращающиеся печи: теплотехника, управление и экология : Книга 2 / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев // М.: Теплотехник. - 2004. – 592 С.
49. Логинова, И.В. Технология производства глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалова // Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. - 2015. - 336 с.
50. Мартынов, С.А. Повышение эффективности автоматизированного контроля и управления производства металлургического кремния в руднотермических печах: дис. канд. техн. наук: 05.13.06. - СПб., 2019. - 115 с.
51. Мартынова, Е.С. Автоматизированный контроль теплового состояния электродных печей при регулировании мощности электрической дуги: дис. канд. техн. наук: 05.13.06. - СПб., 2019. - 132 с.
52. Мишуков, Е.А. Сравнительный анализ глубины переработки нефти по индексу Нельсона в различных странах / Мишуков Е.А., Линник Ю.Н. // Вестник университета. - 2019. - № 11. - С. 77-81.

53. Москалец, Р.А. Исследование пластической деформации порошковых материалов / Москалец Р.А., Ковчур А.С., Шелег В.К. // Вестник ВГТУ. - 2014. - №. 26 – С. 136-141.
54. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / Никитин. В.И. - 2-е изд. - М. : Машиностроение-1, 2005. - 474 с.
55. Новохатский, А.М. Физические свойства материалов в горне доменной печи / Новохатский А.М., Блинов А.М., Бобров А.Ю., Новохатский О.М., Блинов О.М., Бобров О.Ю. // Сборник научных трудов ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ». – 2018. - Т52. - №9 – С. 75-79.
56. Обзор рынка нефтяного кокса (сырого и прокаленного) в России, СНГ и мире (24 издание). — Текст : электронный // ИНФОМАЙН Исследовательская группа : [сайт]. — URL: <https://infomine.ru/research/28/201> (дата обращения: 07.02.2023).
57. Обзор рынка пека каменноугольного в России, СНГ и мире (11 издание). — Текст : электронный // ИНФОМАЙН Исследовательская группа : [сайт]. — URL: <https://infomine.ru/research/25/184> (дата обращения: 17.09.2023).
58. Панов, Е.Н. Оценка теплопроводности сыпучих углеродистых материалов по величине удельного электрического сопротивления / Панов Е.Н., Васильченко Г.Н., Чирка Т.В., Лазарев Т.В. // Metallurgical and Mining Industry. - 2013. - №. 5. - С. 6-9.
59. Паспорт продукции № 11Л2207717 Кокс электродный для алюминиевой промышленности, марки КЗ суммарный.: ЛУКОЙЛ. - URL: <https://lukoil.ru/FileSystem/9/601585.pdf>.
60. Патент № 1571380 СССР, МПК F27B 7/14. Вращающаяся печь : № 4446121 : заявл. 28.03.1988 : опубл. 15.06.1990 / Ольховский Я.Б., Двоскин А.М., Немировский И.Р., Ярошевская Р.Я., Зелевская Г.С. – 5 с.
61. Патент № 1811210 Российская федерация, МПК C10L 9/08. Способ прокаливания кокса : № 4904468/04 : заявл. 22.01.1991 : опубл. 20.11.1995 / Ким Л.В., Негуторов Н.В., Мордухович Б.Ш., Мочалов В.В., Родионова Г.А. – 6 с.
62. Патент № 2266867 Российская Федерация, МПК C01B 31/04, C04B 35/52, C09C 1/00. Способ получения графитированного материала : № 2004107238/15 : заявл. 12.03.2004 : опубл. 27.12.2005 / Елисеев Ю.С., Поклад В.А., Шутов А.Н., Васильев Ю.Н., Санкин А.Е. – 6 с.
63. Патент № 2784238 Российская Федерация, МПК C10B 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.
64. Программа для ЭВМ Программа для расчетов энергоэффективности трубчатой вращающейся печи для прокали нефти кокса / К.А. Крылов, И.И. Белоглазов, М.Ю. Николаев; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет. - № 2021665019; опубл. 16.09.2021. – 1 с. .

65. Производители промышленных печей России - список крупнейших предприятий.
— Текст : электронный // ЗАВОДЫ.РФ : [сайт]. — URL: <https://заводы.рф/factories/proizvoditeli-promyshlennyh-pechey/> (дата обращения: 23.03.2023).
66. Протокол № 156 заседания Правления Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков.: Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков. URL: https://oilref.ru/protocol/2021/156_2021.pdf.
67. Пятов, В.В. Методика исследования технологических свойств материалов, формируемых экструзией / Пятов В.В., Голубев А.Н., Ширяев П.С. // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2017. – №. 2 (33). – С. 53-59.
68. Рапопорт, М.Б. Об основных условиях межслойного внедрения посторонних веществ в углеродистые материалы и в структурные аналоги графита / Рапопорт М.Б., Наумчик А.Н. // Записки Горного института. – 1975. – Т. 55, № 3. – С. 26-34. .
69. Ровин, С.Л. Движение и смешивание дисперсных материалов в ротационных печах / Ровин С.Л., Ровин Л.Е., Жаранов В.А., Мазуров В.С. // Литьё и металлургия. 2017. Т. 87, №2. С. 117-127.
70. Ровин, С.Л. Ротационные печи для тепловой обработки и сушки полидисперсных материалов / Ровин С. Л., Ровин Л. Е., Балицкая О. М. // Литьё и металлургия. - 2006. Т.38, №. 2. - С. 64-67.
71. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии : учебное пособие / Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. // СПб.: ХИМИЗДАТ. - 2011. - 440 С.
72. Рудко, В.А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры: дис. канд. техн. наук: 05.17.07. – СПб., 2019. – 149 с. .
73. Сайтов, А.В. Применение литиевых добавок при электролитическом производстве алюминия для повышения стойкости подовой футеровки алюминиевого электролизера: дис. канд. техн. наук: 05.16.02. - СПб., 2018. - 146 с.
74. Самодурова, М.Н. Реология графитопластовых композиционных материалов / Самодурова М.Н., Барков Л.А., Латфулина, Ю. С Н. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 142-148. .
75. Сейтенова, Г.Ж. Основы нефтепереработки. Учебное пособие. // Павлодар: КЕРЕКУ. - 2014. – 188 с. .
76. Сибикин, М.Ю. Технологическое оборудование заготовительных и складских производств машиностроительных предприятия : учеб. пособие / Москва; Берлин : Директ-Медиа. - 2020. - 359 с.

77. Срибнер, Н.Г. Анализ движения сыпучих материалов во вращающихся барабанах // Химическая промышленность. – 1979. – №. 4. – С. 232-235.
78. Страхов, В.М. Проблемы с углеродистыми материалами для рудной и химической электротермии и пути их решения // Кокс и химия. – 2010. – № 8. – С. 29–33.
79. Строительство завода технического кремния. – Текст электронный // Силарус [сайт]. - URL: <http://www.silarus-ru.com/?ysclid=lnbkht4gfp374875318> (дата обращения: 05.10.2023).
80. Сюняев, З.М., Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса // М.: Химия. – 1973. – 296 С.
81. Тагиров, М.А. Оптимальная длина барабанной вращающейся печи для активирования углеродного материала / Тагиров, М. А., Жирнов, Б. С., Лунева, Н. Н. и др. // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – №. 1. – С. 29-32. .
82. Твердохлебов, В.П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюшкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е. // Журнал сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 369-386.
83. ТУ 0258-128-00148636-2003. Кокс электродный для алюминиевой промышленности. Технические условия: дата введения 05.08.2003. – Пермь: ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», 2003. .
84. Угольные электроды. – Текст электронный // el6group.ru [сайт]. - URL: <https://www.el6group.ru/klientam/produkcziya-i-texnologii/produkcziya/monoelektrodyi-uglerodnyie/> (дата обращения: 15.09.2023).
85. Уланов, А.М. Расчет температуры сварочной дуги при многодуговой сварке / Уланов А.М., Иванов М.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2014. – Т. 14. – №. 1. – С. 93-95.
86. Фарамазов, С.А. Ремонт и монтаж оборудования химических и нефтеперерабатывающих заводов / М.: Химия. - 1988. - 302 С.
87. Хавкин, В.А. Классификация деструктивных процессов переработки нефти / Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Никульшин П.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2019. - № 3. - С. 3-6.
88. Хайрудинов, И.Р. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Ахметов М.М. // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – №. 3. – С. 103-111.

89. Хайрудинов, И.Р. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья / Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. // Уфа: ГУП ИНХП РБ. - 2015. - 288 С.
90. Хайрудинов, И.Р. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья / Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 1. – С. 25-28.
91. Хасанов, О. Сопротивление материалов. Твердость и трещиностойкость наноструктурных керамик: учебное пособие для вузов / Хасанов О., Бикбаева З., Хасанов О., Струц В. // М.: Юрайт. - 2022. - 150 с.
92. Цеменко, В.Н. Механические свойства заготовок, полученных горячей экструзией магниевой стружки / Цеменко В.Н., Ганин С.В., Замоздра М.Ю. // Глобальная энергия. - 2018. - №4. – С. 169-184.
93. Чесноков, В.В. Влияние добавки углеродных нанотрубок на коксование антрацена / Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А. // Нефтехимия. - 2019. - Т. 59, № 2. - С. 178–183.
94. Шариков, Ю.В. Моделирование систем. Часть 1. / Шариков Ю.В., Белоглазов И.Н. // СПб.: СПбГГИ(ТУ). – 2011. - 108 С.
95. Шариков, Ю.В. Моделирование систем. Часть 2. / Шариков Ю.В., Белоглазов И.Н. // СПб.: СПбГГИ(ТУ). - 2012. - 118 С.
96. Шариков, Ю.В. **Роль и значение управляемых параметров в процессе обжига нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах** / Шариков Ю.В., Шариков Ф.Ю., Крылов К.А. // Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – № 11-1(101). – С. 34-42.
97. Юхно, Д.С. Влияние термической обработки нефтяного кокса в воздушной среде на его свойства / Юхно Д.С., Ермак А.А. // Нефтегазохимия - 2022: материалы V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 16-20.
98. Яблокова, М.А. Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (Обзор) / Яблокова М.А., Пономаренко Е.А., Георгиевский Н.В. // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2016. – №. 34 (60). – С. 67-78.
99. Янко, Э.А. Производство анодной массы / Янко Э.А., Воробьев Д.Н. // М.: Металлургия. - 1984. - 240 С.
100. Andrews, A. Petroleum coke: Industry and environmental issues. / Andrews A., Lattanzio R. K. // Washington, DC : Congressional Research Service. - 2013. - 29 P.
101. ASTM D3172. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. – ASTM International, 2003.

102. ASTM E1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. – ASTM International, 2003.
103. Atsonios, K. Calcium looping process simulation based on an advanced thermodynamic model combined with CFD analysis / Atsonios, K., Zeneli, M., Nikolopoulos, A. // *Fuel*. - 2015. - V. 153. - P. 370–381.
104. Beloglazov, I. I. Aerodynamic modeling of flue gas emission in the example of the Omsk refinery / I. I. Beloglazov, K. A. Krylov. // *Book of Proceedings of International Online-Conference on Sustainable Utilization of Water, Air, Soil, and Farm Resources*.
105. Beloglazov, I. **An Interval-Simplex Approach to Determine Technological Parameters from Experimental Data** / Beloglazov I., Krylov K. // *Mathematics*. 2022. V. 10, N. 16. - P. 2959.
106. Boateng, A.A. Rotary kilns: transport phenomena and transport processes // Butterworth-Heinemann. - 2015. - 368 P.
107. Bragg, W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* - 1913. - V. 89, № 610. - P. 248–277.
108. Bui, R.T. Mathematical modeling of the rotary coke calcining kiln / Bui R.T., Simard G., Charette A. et al. // *Can J Chem Eng.* - 1995. - V. 73, N. 4. - P. 534–545.
109. Carr, R.W. Modeling of Chemical Reactions. In *Comprehensive Chemical Kinetics* // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. - 2007. - P. 317.
110. Cartson, C. Drying Feasibility Testing / Carrie C., Le Capitaine S. — Текст : электронный // FEECO International : [сайт]. — URL: <https://feeco.com/drying-feasibility-testing/> (дата обращения: 13.02.2020).
111. Caruso, J.A. Petroleum Coke in the Urban Environment: A Review of Potential Health Effects / Caruso J.A., Zhang K., Schroeck N.J., McCoy B., McElmurry S.P. // *Int J Environ Res Public Health*. – 2015. – V. 12. – N. 6. – P. 6218-6231.
112. Chen, K. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes / Chen K., Zhang H., Ibrahim U. K. et al. // *Fuel*. 2019. Vol. 246. P. 60–68.
113. Drum Oven Market 2023 Industry Size, Share, Trends, Opportunities, Growth Analysis and Forecast to 2028. — Текст : электронный // MarketWatch : [сайт]. — URL: <https://www.marketwatch.com/press-release/drum-oven-market-2023-industry-size-share-trends-oppor>
114. Edwards, L.C. A review of coke and anode desulfurization / Edwards L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P. // *Essential Readings in Light Metals: Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production*. – 2016. – P. 130-135.

115. Farnet Extruders . — Текст : электронный // biotech : [сайт]. — URL: https://www.biotechsa.net/images/FE500_1.jpg (дата обращения: 10.02.2023).
116. Feshchenko, R.Y. Analysis of the Anode Paste Charge Composition / 126. Feshchenko R.Y., Feshchenko E.A., Eremin R.N., Erokhina O.O., Dydin V.M. // Metallurgist. - 2020. - V. 64., N.7. - P. 615–622.
117. Frohs, W. Industrial Carbon and Graphite Materials: Raw Materials, Production and Applications. / Frohs W., Jaeger H. // John Wiley & Sons. - 2021. - P. 968.
118. Gabdulkhakov, R.R. Methods for Modifying Needle Coke Raw Materials by Introducing Additives of Various Origin (Review) / Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Pyagay I.N. // Fuel. – 2022. - V.310, N.0. - P. 1-12.
119. Gagnon, A. Impurity Removal from Petroleum Coke / Gagnon A., Backhouse N., Darmstadt H. // Light Metals. - 2013. - N. 1. - P. 1057–1062.
120. Geng, C. A Low-Cost Instrument for Dry Particle Fusion Coating of Advanced Electrode Material Particles at the Laboratory Scale / Geng C., Trussler S., Johnson M.B. et al. // J Electrochem Soc. 2020. Vol. 167, № 11. P. 110509.
121. Huchet, F. Air-cooled heat exchanger applied to external rotary kiln wall in forced and natural draft / Huchet F., Piton M., Del Barrio A., Le Corre O., & Cazacliu, B. // Energy Conversion and Management. – 2017. – V. 154. – P. 517-525.
122. Insights - Aggregates. — Текст : электронный // Metso:Outotec : [сайт]. — URL: <https://www.mogroup.com/insights/aggregates/> (дата обращения: 25.03.2023).
123. Jenkins, B. Furnace efficiency / Jenkins B., Mullinger P. // Furnaces International. - 2023. - P. 363–400.
124. Kameshkov, A.V. Technology of Producing Petroleum Coking Additives to Replace Coking Coal / Kameshkov A.V., Rudko V.A., Gabdulkhakov R.R., Nazarenko M.Y. et al. // ACS Omega. - 2021. V.6, N. 51. – P. 35307 – 35314.
125. Kelemen, S.R. Delayed Coker Coke Morphology Fundamentals: Mechanistic Implications Based on XPS Analysis of the Composition of Vanadium- and Nickel-Containing Additives during Coke Formation / Kelemen S.R., Siskin M., Gorbaty M.L. et al. // Energy & Fuels.
126. Kocaefe, D. Green coke pyrolysis: investigation of simultaneous changes in gas and solid phases / Kocaefe D., Charette A., Castonguay L. // Fuel. 1995. Vol. 74, № 6. P. 791–799. Zhang Z. Simulation of Combustion and Thermal-Flow Inside a Petroleum Coke Rot.
127. Kondrasheva, N.K. Influence of parameters of delayed asphalt coking process on yield and quality of liquid and solid-phase products / Kondrasheva N.K., Rudko V.A., Nazarenko M.Y., Gabdulkhakov R.R. // Journal of Mining Institute. – 2020. - V. 241. - №1. – P. 97-104.

128. Kondrasheva, N.K. The influence of leaching parameters on the extraction of vanadium from petroleum coke / Kondrasheva N.K., Rudko, V.A., Lukonin R.E. et al. // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37, N. 12. – P. 1455-1462.
129. Kossoy, A.A., Sheinman I.Y. Evaluating Thermal Explosion Hazard by Using Kinetics-Based Simulation Approach / Kossoy A.A., Sheinman I.Y. // *Process Safety and Environmental Protection*. 2004. Vol. 82, № 6. P. 421–430.
130. Kreith, F. Principles of heat transfer. / Kreith F., Manglik R. M. // Cengage learning. - 2016. - 784 P.
131. Kuskov, V.B. Study of the agglomeration process of various types of raw materials by extrusion method / Kuskov V.B., Iliin E.S. // *Mining informational and analytical bulletin*. 2022. № 6–1. P. 279–289.
132. Laye, P.G. Differential thermal analysis and differential Scanning // *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry. - 2002. - P. 55–93.
133. Legin-Kolar, M. Petroleum coke structure: Influence of feedstock composition / Legin-Kolar M., Ugarković D. // *Carbon N. Y.* - 1993. - V. 31, № 2. - P. 383–390.
134. Li, J. Effect of ash composition (Ca, Fe, and Ni) on petroleum coke ash fusibility / Li J., Chen X., Liu Y. et al. // *Energy & Fuels*. - 2017. V. 31, N. 7. – P. 6917-6927.
135. Liotta, F. Hydrodynamic Mathematical Modelling of Aerobic Plug Flow and Nonideal Flow Reactors: A Critical and Historical Review / Liotta F., Chatellier P., Esposito G. et al. // *Crit Rev Environ Sci Technol*. - 2014. V. 44, N. 23. - P. 2642–2673.
136. Mannweiler, U. High Vanadium Venezuelan Petroleum Coke, A Rawmaterial for the Aluminum Industry? / Mannweiler U., Schmidt-Hatting W., Rodriguez D. et al. // *Essential Readings in Light Metals*. - 2016. V.4. - P. 30–35.
137. Martins, M.A. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns / Martins M.A., Oliveira L.S., Franca A.S. // *Fuel*. – 2001. – T. 80. – №. 11. – C. 1611-1622.
138. Mexican power plant to switch from fuel oil to petroleum coke // *Pump Industry Analyst*. - 2014. V. 2014, N. 4. - P. 4.
139. Muravev, A.G. Use of secondary energy resources from a drum kiln for firing expanded clay for heating an enterprise / Muravev A.G., Muravev S.A. // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2022. – T. 2486. – №. 1. – C. 020033.
140. Nicholson, F. Evolution of Electrode Holders for Direct and Submerged-Arc Furnaces // *JOM*. - 1965. - V. 17, N. 5. - P. 547–551.
141. Olsson, D.M. The Nelder-Mead Simplex Procedure for Function Minimization / Olsson D.M., Nelson L.S. // *Technometrics*. - 1975. V. 17, N. 1. - P. 45–51.

142. Pashchenko, D. Natural gas reforming in thermochemical waste-heat recuperation systems: A review // *Energy*. - 2022. - V. 251. - P. 123854.
143. Perry, R.H. *Perry's chemical engineers' handbook* / Perry R.H., Green D.W., Southard M.Z. // McGraw-Hill Education. – 2019. - 5293 P.
144. Popova, A.N. Study of coke microstructure by combination of XRD analysis and SEM / Popova A.N., Sozinov S.A. // *Butlerov Commun.* - 2018. - V. 56, N. 11. - P. 82–89.
145. Popova, A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction // *Coke and Chemistry*. - 2017. - V. 60, N. 9. - P. 361–365.
146. Pysz, R.W. Terminology for the structural evaluation of coke via scanning electron microscopy / R.W. Pysz, S.L. Hoff, E.A. Heintz // *Carbon*. 1989. № 6 (27). C. 935–944.
147. Rantitsch, G. Microstructural evolution of metallurgical coke: Evidence from Raman spectroscopy / Rantitsch, G., Bhattacharyya, A., Günbati, A. // *Int J Coal Geol.* 2020. Vol. 227. P. 103546.
148. Samarina, V.P. Comprehensive Assessment of Sustainable Development of Mining and Metallurgical Holdings: Problems and Mechanisms of their Resolution / Samarina V.P., Skufina T.P., Savon D.Yu. // *Ugol'*. - 2021. - N. 7. - P. 20–24.
149. Savchenkov, S.A. Microstructural master alloys features of aluminum–erbium system / Savchenkov S.A., Kosov Y.I., Bazhin V.Y., Krylov K.A., Kawalla R. // *Crystals*. – 2021. – V. 11., N. 11. – C. 1353.
150. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, - 1912. - P. 387–409.
151. Schuepfer, D. B. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy / Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro et al. // *Carbon*. – 2020. – V. 161. – P. 359-372.
152. Sharikov, F.Y. The study of petroleum coke thermal stability and its further modification – experimental approach and modelling / Sharikov F.Y., Sharikov Y.V. // *WJERT*. - 2020. - V. 6., № 3. - P. 113-126.
153. Sharikov, F.Yu. Comprehensive Assessment of Power Coals of The Waterberg Coalfield Deposit (South Africa) as a Basis for Making Decisions on Their Rational Use / Sharikov, F.Y., Suslov A.P., Bazhin V.Y., Beloglazov I.I. // *Ugol'*. - 2019. - № 5. - P. 96–100.
154. Sharikov, F.Yu. **Selection of key parameters for green coke calcination in a tubular rotary kiln to produce anode petcoke** / Sharikov F.Yu., Sharikov Yu.V., Krylov K.A. // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2020. – V. 23., N. 15. - P. 2904-2912.

155. Sharikov, Y.V. Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes / Sharikov Y.V., Sharikov F.Y., Titov O.V. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016. V. - 50. - P. 225-230.
156. Sharikov, Y.V. Optimization of process conditions in a tubular rotary kiln with applying TG/DSC technique and mathematical modeling / Sharikov Y.V., Sharikov F.Y., Titov O.V. // *J Therm Anal Calorim*. 2015. Vol. 122, № 2. P. 1029–1040.
157. Sharikov, Yu.V. **Mathematical Model of Optimum Control for Petroleum Coke Production in a Rotary Tube Kiln** / Sharikov Yu.V., Sharikov F.Yu., Krylov K.A. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. - 2021. - V. 55, N. 4. - P. 711–719.
158. Sharikov, Yu.V. Mathematical Modeling and Optimal Control of Sintering Processes in Rotary Tubular Kilns / Sharikov Yu.V., Sharikov F.Yu., Krylov K.A. // *Recent Developments in Engineering Research Vol. 7 / Book Publisher Internationa*. - 2020. – 7. – C. 69-90.
159. Sharma, P.K. Design, fabrication and calibration of low cost thermopower measurement set up in low- to mid-temperature range / Sharma P.K., Sharma V.K., Senguttuvan T.D. et al. // *Measurement*. - 2020. - V. - 150. - P. 107054.
160. Sinaga, D.A. Higher CPC High Sulfur in Coke Blending Ratio to Optimize Production Cost Without Lowering Standard Anode Quality / Sinaga D.A., Harahap R., Mugiono E. et al. // *Light Metals*. - 2022. - P. 826–833.
161. Stockman, L. Petroleum coke: The coal hiding in the tar sands // *Oil Change International: Washington DC, USA*. - 2013. - P. 42.
162. The Rotary Kiln handbook. — Текст : электронный // FEECO International : [сайт]. — URL: <https://feeco.com/direct-vs-indirect-fired-rotary-kilns-dryers-a-beginners-guide-to-pyro-processing/> (дата обращения: 19.12.2019).
163. Tyler, R.J. Reactivity of petroleum coke to carbon dioxide between 1030 and 1180 K / Tyler R.J., Smith I.W. // *Fuel*. – 1975. – V. 54. – N. 2. – C. 99-104.
164. Vyazovkin, S.V. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes. Part III. Parallel independent reactions / Vyazovkin S.V., Goryachko V.I., Lesnikovich A.I. // *Thermochim Acta*. - 1992. - V. 197, N. 1. - P. 41–51.
165. Wallouch, R.W. Kinetics of the coke shrinkage process during calcination / Wallouch R.W., Fair F.V. // *Carbon N Y*. 1980. Vol. 18, № 2. P. 147–153.
166. Warren, B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // *Phys. Rev.* - 1941. - V. 59, № 9. - P. 693–698.

167. Zhang, Y. Regeneration Kinetics of Spent FCC Catalyst via Coke Gasification in a Micro Fluidized Bed / Zhang Y., Sun G., Gao S., Xu G. // *Procedia engineering*. - 2015. - V. 102. - P. 1758–1765.
168. Zhang, Z. Simulation of Combustion and Thermal-Flow Inside a Petroleum Coke Rotary Calcining Kiln—Part II: Analysis of Effects of Tertiary Airflow and Rotation / Zhang Z., Wang T. // *J Therm Sci Eng Appl*. - 2010. - V. 2, N. 2. - P. 021007.
169. Zhang, Z. Study on preparation of composite carbon rod for high-power electrode from coke with different structural characteristics / Zhang Z., Lou B., Guo S. et al. // *J Anal Appl Pyrolysis*. - 2022. - V. 165. - P. 105551.
170. Zhao, C. Experimental study on catalytic steam gasification of natural coke in a fluidized bed / Zhao C., Lin L., Pang K., Xiang W., Chen X. // *Fuel Processing Technology*. - 2010. - V. 91, N. 8. - P. 805–809.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021665019

**Программа для расчетов энергоэффективности
трубчатой вращающейся печи для прокалики нефтяного
кокса**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Крылов Кирилл Андреевич (RU), Белоглазов Илья
Ильич (RU), Николаев Михаил Юрьевич (RU)*

Заявка № 2021663873

Дата поступления 08 сентября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 16 сентября 2021 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2784238

**УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО
КОКСА**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Бажин Владимир Юрьевич (RU), Белоглазов Илья Ильич (RU), Ильин Егор Сергеевич (RU), Кусков Вадим Борисович (RU), Крылов Кирилл Андреевич (RU)*

Заявка № 2022108541

Приоритет изобретения 31 марта 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 23 ноября 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 31 марта 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В
Акт о внедрении результатов диссертации



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«Союзцветметавтоматика им. Топчаева В.П.»

125504, Москва, Дмитровское шоссе, 75.
Тел.: (499) 489-10-85; Факс: (499) 489-14-05.
E-mail: scma@scma.ru
Адрес в интернет: <http://www.scma.ru>
ОГРН 1037700048561


Утверждаю
Генеральный директор АО «СоюзЦМА»
А.В. Дёмин
Дата «20» сентября 2023 г.

АКТ

об внедрении результатов кандидатской диссертации
Крылова Кирилла Андреевича
соискателя ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Комиссия в составе:

Председатель: генеральный директор АО «СоюзЦМА» – к.т.н., Дёмин А.В.;

Члены комиссии: ученый секретарь НТС Мальцев Н.Е., зав лабораторией №22
Оксенгойт-Грузман Е.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему:
«Формирование структуры и свойств электродов руднотермических печей при
прокалке и термофизическом воздействии», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук, рассмотрены на заседании НТС
АО «СоюзЦМА» выписка №9/3 от 19.09.2023г. и внедрены в производственную
деятельность, а именно используются в качестве рекомендаций профильных
нефтеперерабатывающих и металлургических предприятий, в виде:

рекомендаций профильных нефтеперерабатывающих и металлургических предприятий, в виде:

- требований к показателям качества нефтяного кокса, используемого для производства электродной массы;
- методологии поиска оптимального теплового режима работы трубчатой вращающейся печи для прокаливания нефтяного кокса;
- рекомендаций по подбору КИПиА для руднотермических печей.

Использование указанных результатов позволит, повысить качество электродов руднотермических печей и прочей производимой из нефтяных коксов углеграфитовой продукции.

Председатель комиссии:

Генеральный директор
АО «СоюзЦМА», к.т.н.



Дёмин А.В.

Члены комиссии:

Ученый секретарь НТС,
к.т.н.



Мальцев Н.Е.

Зав лабораторией №22,
к.т.н.



Оксенгойт-
Грузман Е.А.