

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель магистерской
программы д-р хим. наук,
профессор
_____ /Н.В. Белоусова
«___» _____ 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Влияние шихтовки кокса на качество анодной массы

22.04.02. «Металлургия»

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

Научный руководитель _____ доцент, к.т.н C.А. Храменко
подпись, дата _____ должность, ученая степень

Выпускник _____ B.В. Гамеза

Рецензент _____ А.В. Белянин
директор по ЭОТиПБ
подпись, дата АО РУСАЛ «КрАЗ»
должность, ученая степень

Консультант _____ доцент, к.э.н T.B. Твердохлебова
экономического
раздела _____
подпись, дата _____
должность, ученая степень

Красноярск 2020

АННОТАЦИЯ

Применение алюминия в повседневной жизни очень велико. Для удовлетворения потребности людей в этом металле проводят различные исследования по улучшению и усовершенствованию технологии его производства. Одним из важных аспектов производства алюминия является сырьевая база для получения анодной массы (анода).

Сырьем для анодной массы являются нефтяной кокс и каменноугольный пек. Качество алюминия напрямую зависит от качества исходных материалов. Анодную массу получают как на основе одного кокса, так и в комбинации 2-3 коксов. Комбинирование коксов проводят с целью улучшения свойств получаемой массы, таких как содержание серы в составе, значение удельного электросопротивления анода, механическая плотность, пористость, а также разрушаемость анода в процессе электролитического восстановления алюминия.

В выпускной работе представлены результаты: разработка вариантов шихтовки коксов для анодной массы, получение образцов анодной массы на основании этих вариантов, исследование из физико-химических свойств и испытание образцов на качественные показатели. Целью работы является поиск оптимальных вариантов шихтовки коксов для улучшения качества анодной массы.

В ходе работы проведен анализ литературы по технологии изготовления анодной массы, разработка вариантов шихтовки коксов, изготовление образцов с заданными химическими составами, исследование образцов на качественные характеристики и физико-химические свойства, а также анализ полученных результатов.

Ключевые слова: АЛЮМИНИЙ, АНОД, АНОДНАЯ МАССА, НЕФТЯНОЙ КОКС, КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ПЕК, СЕРА, ЭКОЛОГИЯ, ПРОКАЛИВАНИЕ, ПЛОТНОТЬ, МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Технология анодной массы и обожженных анодов	6
1.1 Сырье для анодной массы	17
1.1.1 Производство и свойства пеков	18
1.1.2 Производство и свойства коксов.....	22
1.2 Производство анодной массы	22
1.2.1 Подготовка сырья	Error! Bookmark not defined.
1.2.2 Подготовка коксовой шихты.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.3 Смешение анодной массы	Error! Bookmark not defined.
1.2.4 Прессование обожженных анодов	Error! Bookmark not defined.
2. Постановка задачи, методика экспериментов	Error! Bookmark not defined.
3 Результаты и обсуждения	Error! Bookmark not defined.
3.1 Исходные материалы, составы, режимы (прокаливания).....	Error!
Bookmark not defined.	
3.2 Результаты эксперимента	Error! Bookmark not defined.
3.3 Анализ и обсуждение полученных данных	Error! Bookmark not defined.
4 Экономическое обоснование выпускной работы.....	Error! Bookmark not defined.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	Error! Bookmark not defined.
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ...Error! Bookmark not defined.	

ВВЕДЕНИЕ

В мировой промышленности используется огромное количество алюминия в виде металла. Получение алюминия производится в 3 этапа. Добыча бокситов (алюминийсодержащей руды), далее следует переработка этих руд в глинозем, и завершающим звеном в этой цепи является электролиз, то есть распад оксида алюминия под воздействием электрического тока. Электролиз был открыт в начале XIX в. Одним из первых исследований тока в электролитах провел Фарадей в 1833-1834гг.

Электролиз проводят в установках, называемых электролизерами. Основными частями которых являются угольные катод и анод, где катодом является подина ванны, а анодом – предварительно обожженные угольные блоки или самообжигающиеся электроды, погруженные в расплавленный электролит. Сущность электролиза состоит в восстановлении окиси алюминия Al_2O_3 расплавленном в расплаве на основе криолита Na_2AlF_6 при 960-970°C. Расплав криолита с избытком фтористого алюминия и фтористого кальция $\text{AlF}_3, \text{CaF}_2$ и избытком глинозема под действием электрического тока диссоциирует, то есть разлагается на ионы алюминия и кислорода [48].

В результате проведения электролиза, полученный алюминий осаждается на дне электролизера, тем самым выполняя функцию катода, а углекислый газ вступая в реакцию с углеродом анода извлекается через систему газоотсоса.

В мировой промышленности алюминия имеются два основных типа электролизеров:

а. Самообжигающиеся электролизеры – формирование анода происходит в процессе электролиза. Они же в свою очередь подразделяются на электролизеры с верхним токоподводом и боковым;

б. Электролизеры с обожженными анодами – анод изначально устанавливается предварительно обожженный в печах обжига.

В настоящее время западной алюминиевой промышленностью из экологических соображений сделан решительный выбор в пользу технологии обожженных анодов. Работы в области совершенствования технологии Содерберга, практически прекратились, за исключением отдельных работ по снижению экологической опасности существующих производств. Тем не менее, в свете развития техники и технологии приготовления анодной массы, вполне обоснованным представляется развитие технологии Содерберга по двум направлениям [49]:

- Совершенствование существующей технологии «сухого» анода развитием инженерных решений по локализации и нейтрализации выбросов с поверхности анода и при перестановке токоподводящих штырей.
- Разработка и внедрение в производство новой технологии производства и использования анодной массы со сниженным содержанием связующего (сухой анод).

1. Технология анодной массы и обожженных анодов

Технология анодной массы и производство алюминия взяло свое начало с открытия алюминия и способов его получения различными методами.

Историческая справка о свойствах и получении алюминия.

Алюминий широко представлен различными соединениями, которые делятся по количеству видов примерно на 2 равные группы [43]:

первичные минералы, которые образуются при кристаллизации магмы и ее производных. Основным видом минералом этой группы являются алюмосиликаты (такие как ортоклаз, лейцит, нефелин и др.). Более редкий минерал представлен свободный оксид алюминия – корунд.

вторичные соединения алюминия характеризуются более высоким содержанием оксида алюминия (каолинит, гиббсит, бемит и др.) Минералы этой группы являются составной частью основных промышленных алюминиевых руд – бокситов (именно на них работают большинство зарубежных глиноземных заводов). Бокситы, алюниты и другие соединения – основные алюминиевые руды.

Боксит. Эта сложная горная порода, в состав которой входят оксиды и гидроксиды алюминия, железа, кремния и титана. Примеси в руде представлены следующими соединениями: карбонаты кальция и магния, хлориты, сульфиды и сульфаты (в основном, железа). Качество бокситов определяется в основном содержанием в них окиси алюминия и кремния. Из семи марок бокситов, определенных ГОСТ 972-84, в производстве глинозема для выплавки алюминия применяют только бокситы марки ГК. В России на Урале в Северо- и Южно-Уральских бокситовых рудниках проводят добычу высококачественных бокситов. Далее эти руды проходят переработку в глиноземных цехах Уральского и Богословского алюминиевого заводов [36].

Нефелин. Основным составляющим в нефелитовых рудах является нефелит. В отечественной алюминиевой промышленности он имеет немаловажное значение. Наиболее перспективные виды нефелинового сырья

представлены нефелиновым концентратом, нефелиновыми уртитами и сиенитами. Нефелиновый концентрат содержит около 95% нефелина. Их переработкой занимаются Пикалевский и Волховский алюминиевые заводы. Ачинский глиноземный комбинат перерабатывает Кия-Шалтырские уртиты (содержат около 85% нефелина). Наиболее распространены сиениты, их месторождения находятся в Красноярском крае.

Применение алюминия. Распространение в современной технике алюминий получил из-за комплекса своих свойств, таких как: высокая теплопроводность, низкое электрическое сопротивление, малая плотность, высокая коррозионная стойкость и высокие прочностные свойства (в виде сплавов). Чистый технический алюминий применяют для изготовления проводников в электронике и для производства фольги. Львиная доля алюминия используется в составе литейных (около 20% от общего объема производства сплавов) и деформированных (около 80%) сплавов. В виде порошков же данный металл применяется значительно реже [37].

История развития алюминиевой промышленности. Алюминий является лидером по объему производства. В 1825 году датский физик Г. Эрстед термическим восстановлением хлорида алюминия калиевой амальгамой получил металлический алюминий в объеме, равном нескольким миллиграммам. Сложности в получении алюминия заключались в следующем:

- алюминий имеет большое сродство к кислороду. Его восстановление производится при 2000°C углеродом из оксида. Но при 1200°C образуется карбид вследствие взаимодействия углерода с алюминием.
- из-за высокого электрохимического потенциала из водных растворов получить алюминий получить невозможно. Так как на катоде будет проходит процесс выделения водорода (разложение воды).
- высокая температура плавления глинозема (2050°C) исключает возможность проведение электролиза расплавленного глинозема.

История развития алюминиевой промышленности. Алюминий является лидером по объему производства. В 1825 году датский физик Г. Эрстед термическим восстановлением хлорида алюминия калиевой амальгамой получил металлический алюминий в объеме, равном нескольким миллиграммам. Сложности в получении алюминия заключались в следующем:

- алюминий имеет большое сродство к кислороду. Его восстановление производится при 2000°C углеродом из оксида. Но при 1200°C образуется карбид вследствие взаимодействия углерода с алюминием.
- из-за высокого электрохимического потенциала из водных растворов получить алюминий получить невозможно. Так как на катоде будет проходит процесс выделения водорода (разложение воды).
- высокая температура плавления глинозема (2050°C) исключает возможность проведение электролиза расплавленного глинозема.

В 1827 году француз Анри Сент-Клер Девиль заменяет калий более дешевым натрием и проводит лабораторный опыты. В условиях работы лаборатории взаимодействие паров хлорида алюминия с натрием протекало со взрывом, что недопустимо на производстве. Для исключения возможности взрыва ученый заменяет хлорид алюминия смесью AlCl_3 с NaCl , что в свою очередь привело к увеличению алюминия в результате реакции. В 1855 году на заводе Жавеля получили первый слиток массой 6 – 8 кг.

Русский ученый Н.Н. Бекетов продолжил изучение получения алюминия химическим способом. Он провел реакцию взаимодействия между криолитом (Na_3AlF_6) и магнием, что упростило способ получения алюминия, описанный выше [39].

Основной проблемой получения алюминия в промышленных масштабах химическим способом являлась его дороговизна. Также получение чистого алюминия данным способом было невозможно.

Процесс получения алюминия путем электролиза производится по технологии Эру-Холла. Своё название технология получила благодаря одновременному открытию этой технологии двумя учеными – француза Эру и американца Холла. Ранее же алюминий получали химическими методами. В книге [22] подробнее описана технология. После открытия электролитического способа получения алюминия началось бурное развитие алюминиевой промышленности, и за 10 лет производство алюминия выросло от 200 до 28 тысяч тонн [7].

Электролиз. Основы электролиза криолитоглиноземных расплавов. Электролиз криолитоглиноземных расплавов является основным способом получения алюминия в промышленных масштабах. Первые промышленные электролизеры были на силу тока до 0,6 кА, и за последующее столетие она выросла до 300 кА. Общая схема производства алюминия из глинозема представлена на рисунке 1 [36].



Рисунок 1 – Схема производства алюминия из глинозема

Основным агрегатом является электролизер. Электролит – это расплав криолита с небольшим избытком фторида алюминия, в котором растворен

глинозем. Количество глинозема в процессе варьируется от 1 до 8% (по массе). Сверху в ванну опущен угольный анод, который частично погружен в электролит. Аноды делятся на 2 вида: самообжигающийся и предварительно обожженный. Первый вид электролизеров используют тепло электролиза для обжига анодной массы, состоящей из смеси кокса-наполнителя и связующего – пека. Обожженные аноды представляют собой предварительно обожженную смесь кокса и пекового связующего.

Расплавленный алюминий находится на подине электролизера, так как при температуре электролиза ($950 - 960^{\circ}\text{C}$) он тяжелее электролита.

Процесс, протекающий в электролизере, состоит в электролитическом разложении глинозема, растворенного в электролите. На жидким алюминием катоде выделяется алюминий, который периодически выливается с помощью вакуум-ковша и направляется в литейное отделение на разливку или миксер, где в зависимости от дальнейшего назначения металла готовятся сплавы с кремнием, магнием, марганцем, медью или проводится рафинирование. На аноде происходит окисление выделяющимся кислородом углерода. Отходящий анодный газ представляет собой смесь CO и CO_2 [50].

Электролизеры обычно снабжены укрытиями, отводящими отходящие газы, и системой очистки. Это снижает выделение вредных веществ в атмосферу. Технологический процесс требует, чтобы укрытие было герметично для обеспечения отсоса газа в коллектор с помощью вентиляторов. В удаляемых газах от электролизеров преобладают диоксид углерода (большая часть оксида углерода дожигается либо над электролитом, либо в специальных горелках после газосборного колокола), азот, кислород, газообразные и твердые фториды и частицы глиноземной пыли. Для их удаления и возвращения в процесс применяются различные технологические схемы.

Электролизеры разделяют на три большие группы в зависимости от применяемых мощностей и конструкций. Первую представляет электролизер

с боковым токоподводом. Он работает на непрерывном самообжигающемся аноде. Данная группа электролизёров характеризуется малыми мощностями, сила тока которых не превышает 100 кА. Тип этих ванн оснащен одним самообжигающимся анодом с боковым подводом тока. Доля этих электролизеров среди производителей алюминия в РФ не превышает 15%. Схема электролизера с боковым токоподводом в поперечном разрезе представлена на рисунке 2 [50].

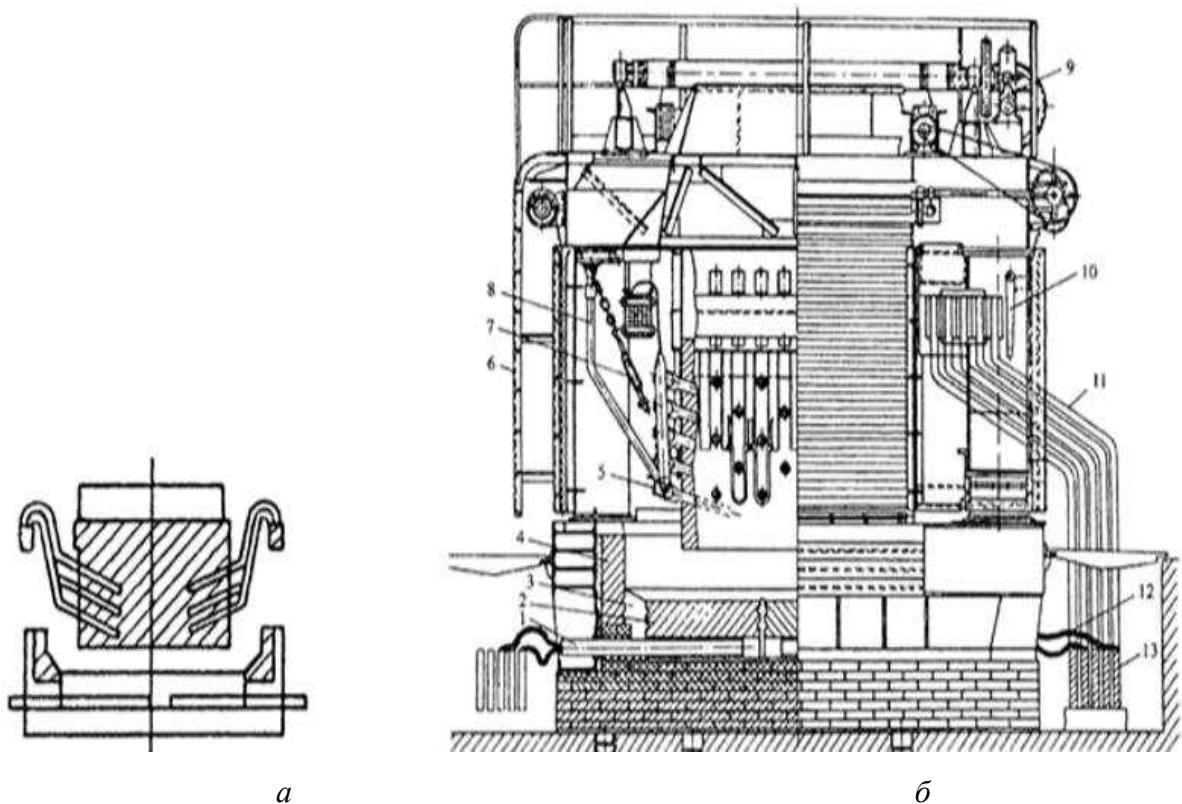


Рисунок 2 – Схема электролизера с боковым токоподводом в поперечном разрезе:
а – схематическое изображение; б – поперечный разрез электролизёра; 1 – катодные стержни (блюмы); 2 – подовые блоки; 3 – набивные швы; 4 – боковые плиты; 5 – штыри; 6 – трап; 7 – тяга временной подвески анода; 8 – глиноземная течка; 9 – механизм перемещения анода; 10 – ручка открытия глиноземных бункеров; 11 – анодные стояки; 12 – катодные спуски; 13 – катодные шины

Анодное устройство электролизера ВТ представляет собой угольный анод, сформированный из анодной массы внутри анодного кожуха. В нижней части анодного кожуха расположен газосборный колокол, под которым собираются выделяющиеся при электролизе газы. Анод формуется непосредственно в стальном кожухе и, по мере сгорания, его опускают.

В анодный кожух загружается анодная масса, а подвод тока к аноду осуществляется стальными штырями диаметром 120 – 138 мм, расположенными, как правило, в четыре ряда и на нескольких горизонтах от подошвы. По мере сгорания анода штыри, расположенные на нижнем горизонте, извлекаются из тела анода, а в образовавшиеся подштыревые отверстия затекает жидкая анодная масса, которая под действием высокой температуры очень быстро коксуется, образуя так называемый вторичный анод.

Качество его значительно хуже основного анода – он пористый, непрочный и имеет низкую электропроводность. С поверхности анода в атмосферу корпуса выделяются смолистые соединения, которые содержат полиароматические углеводороды (ПАУ) – весьма токсичные соединения.

Следующую группу представляют электролизеры с верхним токоподводом. Эти электролизеры, как и предыдущая группа, работают на непрерывных самообжигающихся анодах. Освоение этого типа электролизера было в 60 – 70 годах прошлого века. Доля производства алюминия на них составляет около 70%. Мощностные характеристики его составляют 100 – 165 кА. Схема электролизера с боковым токоподводом в поперечном разрезе представлена на рисунке 3 [49].

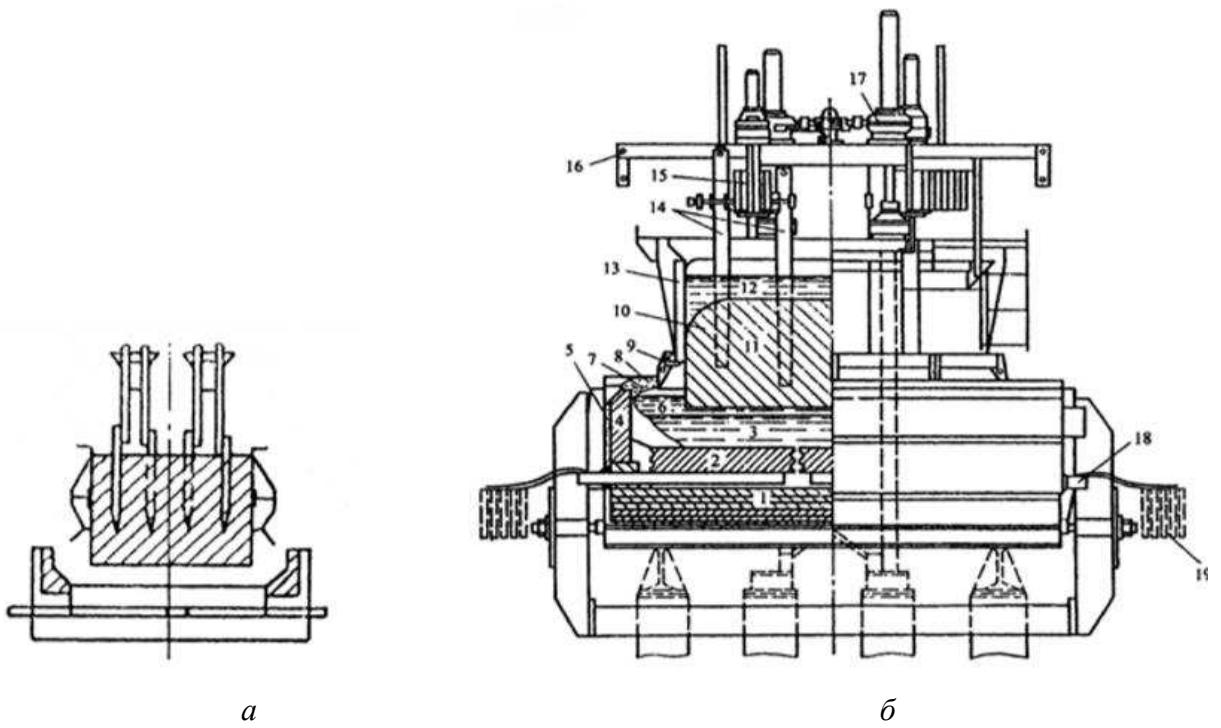


Рисунок 3 – Схема электролизера с верхним токоподводом в поперечном разрезе:
а – схематическое изображение; б – поперечный разрез электролизера; 1 – огнеупорный кирпич катодного устройства; 2 – подовые блоки; 3 – жидкий алюминий; 4 – боковые плиты; 5 – катодный кожух; 6 – электролит; 7 – корка электролита; 8 – глинозем; 9 – газосборный колокол; 10 – угольный анод; 11 – конус спекания; 12 – жидкая фаза анода; 13 – анодный кожух; 14 – анодные штыри; 15 – анодные шины; 16 – рама; 17 – механизм перемещения анода; 18 – катодные стержни; 19 – катодная ошиновка

Сущность работы с непрерывным самообжигающимся анодом заключается в возможности постоянной подачи анодной массы. Оба типа электролизеров не оставляют отходов от анода, так как для его формирования применяют анодную массу. Этот процесс, несмотря на дешевизну расходного материала и простоты конструкции, имеет важный недостаток. Анодные штыри в основном изготавливаются составными: верхняя часть, контактирующая с анодной шиной, выполнена из алюминия, а нижняя, запекаемая в теле анода – из стали. Штыри, в свою очередь, покрываются коррозией, что приводит к заражению алюминия железом и ограничивает возможность получения алюминия высших сортов.

В начале 30–х годов прошлого столетия у электролизеров, работающих по технологии Содерберга, число самообжигающихся анодов в ванне

доходило до трех. В настоящее время их количество сократилось до одного [36].

Сравнивая электролизеры, работающие по технологии Содерберга, следует отметить ряд преимуществ электролизеров с верхним токоподводом, по сравнению с электролизерами с боковым токоподводом [24]:

- возможность механизации операций по обслуживанию вследствие меньших габаритов;
- объем отсасываемых газов меньше примерно в 10 раз;
- возможность увеличения силы тока в 1,5 – 2 раза;
- низкие удельные трудозатраты.

Недостатки этого типа электролизера: более высокие значения расхода анодной массы, электроэнергии; более низкий выход по току.

Третий тип представляет электролизер, оснащенный предварительно обожженными анодами (ОА). Эти электролизеры работают на мощностях от 160 до 400 кА и более. В зависимости от его мощности, количество обожженных анодов меняется. Производительность современных электролизеров достигает 2500 кг в сутки. Схематическое представление электролизера с обожженными анодами показано на рисунке 4.

Катодное устройство электролизера ОА представляет собой мощный металлический катодный кожух, в котором расположена углеродистая токопроводящая ванна глубиной около 50 см, изолированная от кожуха оgneупорной и теплоизоляционной футеровкой. На дне шахты ванны скапливается жидкий алюминий, а над ним располагается слой электролита, в который погружен анод [24].

Анодное устройство состоит из углеродистых анодных блоков, которые расположены в два ряда. Подвод тока к ним осуществляется через анодную штангу, прикрепленную к анодной шине. Выделяющиеся анодные газы собираются в газосборном кожухе и отсасываются дымососами в установку очистки газов.

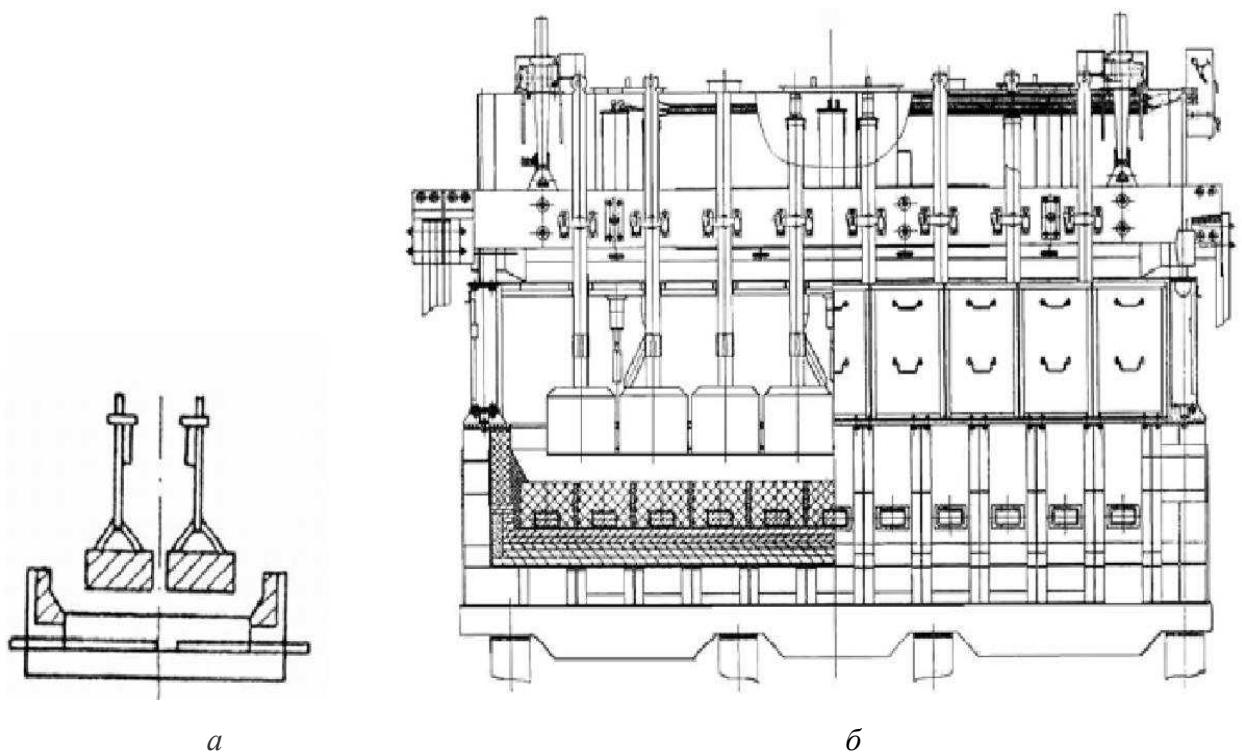


Рисунок 4 – Алюминиевый электролизер с предварительно обожженными анодами:
а – схематическое изображение, б – поперечный разрез электролизера

Качество алюминия, получаемого на этом типе электролизеров, имеет более высокое значение, чем на предыдущих типах. Возможность увеличения мощности достигается путем увеличения количества анодных блоков, а также габаритных размеров ванн.

Эти электролизеры оснащены автоматической подачей глинозема, что непосредственно снижает трудозатраты в процессе производства.

В настоящее время все три типа электролизеров применяются в производстве алюминия. Электролизеры с ОА дают более высокие показатели качества алюминия, и уменьшают экологическое воздействие на атмосферу. Несмотря на это электролизеры, работающие по технологии Содерберга, находят своё применение на разных алюминиевых заводах нашей страны.

Технология анодной массы. Анодная масса является продуктом смешения нефтяных коксов и каменноугольных пеков. От качества каждого

из компонентов зависит итоговое качество анода, которое в свою очередь накладывает требования на качественные показатели и физико-химические свойства исходных материалов. А для их определения следует учесть требования, которые предъявляются к аноду алюминиевого электролизера [44].

Требования, предъявляемые к аноду алюминиевого электролизера: минимальные потери углерода за счет селективного окисления и обгорания, низкое удельное электросопротивление, минимальная пористость, повышенная механическая прочность, вызывают необходимость довольно жесткого подхода к качеству коксов [48].

Показатель, характеризующий уровень потери углерода в процессе электролиза, называют реакционной способностью. Реакционная способность (РС) анода характеризует расход анода во время проведения электролиза. РС определяется химическим составом кокса, а также интенсивностью проведения электролитического восстановления алюминия [30]. С одной стороны, высокое содержание серы приводит к снижению РС как кокса, так и анода в целом. С другой стороны, присутствие таких микропримесей, как натрий, ванадий и кальций в коксе, приводит к повышению РС анода [46].

В производстве предварительно обожженных анодов шаровые мельницы являются основным источником включений железа. Ванадий и никель относятся к распространенным примесям нефтяных коксов, в то время как каменноугольные пеки могут содержать значительные концентрации цинка и свинца.

В результате окисления ионов AlO_3^{3-} на аноде высвобождаются ионы 3O_2 . Al_2O_3 вступает в реакцию с 3С, выделяющимся на аноде, образует ионы Al и двуокись углерода (1):



На показатель РС анода влияют значения каталитической активности Na_3AlF_6 и избыточный алюминий в виде AlF_3 или Al_2O_3 . Из этого следует сделать вывод, что при выборе шихтовки кокса нужно учесть содержание микропримесей в исходном сырье.

1.1 Сырье для анодной массы

Анодная масса состоит из наполнителя (нефтяного кокса) и связующего материала (каменноугольного пека). Качественные характеристики используемого сырья являются одним из определяющих факторов качества анода [41].

Выбор составляющих в производстве анодов обоснован низким показателем зольности компонентов, что является необходимым в электролитическом производстве алюминия. Анод, изготовленный из данных материалов, обладает высокой электропроводностью, без чего невозможен подвод тока к зоне электрохимической реакции. Комбинация твердого кокса и жидкого пека позволяет формовать композиционную структуру, физикомеханические свойства которой после спекания существенно превосходят как свойства кокса, так и пека по отдельности [48].

1.1.1 Производство и свойства пеков

В производстве анодной массы применяется каменноугольный пек. Исходным материалом для производства пека является смола, получаемая как побочный продукт при коксации углей с целью получения металлургических коксов.

При комнатной температуре каменноугольный пек представляет собой однородное по внешнему виду твердое тело, состав которого представлен сложной смесью в основном конденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических ароматических соединений с числом колец четыре и более. Уникальное свойство каменноугольных пеков давать высокий коксовый остаток при карбонизации объясняется их полиароматической структурой, которая включает в себя более 5000 различных соединений [38].

Соединения, входящие в состав пека могут быть разбиты на три группы:

- 1) мальтены или γ -фракция растворимая в нейтральном эфире (смешанный раствор кристаллизующихся веществ, образующих вязкую маслообразную фазу);
- 2) асфальтены или β -фракция, растворимая в толуоле, но нерастворимые в петролейном эфире (плавкое вещество черного цвета), эта часть может вытягиваться в нити;
- 3) нерастворимый остаток, или α -фракция, нерастворимая в толуоле (неплавкий и непластичный порошок черного цвета).

При температуре размягчения пека 63–70°C выход α -составляющей части около 25%; β -составляющей 41% и γ -составляющей [32].

Каменноугольный пек, используемый для производства анодной массы в качестве основного связующего, должен удовлетворять определенным требованиям: температура размягчения должна быть относительно постоянной и находиться в пределах, которые позволяют вести процесс

смещения при изготовлении анодной массы и обеспечивают максимальный выход кокса при коксации связующего в аноде. Основным свойством пека, которое не должно изменяться при выдержке в течение нескольких суток при высокой температуре, является вязкость. Это необходимо для того, чтобы анодная масса сохраняла свои пластические свойства при загрузке в анод, равномерно распределялась по поверхности анода и не расслаивалась при плавлении [47].

В зависимости от температуры размягчения пеки разделяются на: мягкие, среднетемпературные и высокотемпературные. Мягкие пеки имеют температуру размягчения 40...55°C, среднетемпературные 65...90°C и высокотемпературные 135...150°C. Отечественная коксохимическая промышленность выпускает пеки двух видов: среднетемпературные марки А и Б и высокотемпературный пек.

Среднетемпературный пек характеризуется содержанием веществ, нерастворимых в толуоле (16...20%) и выходом летучих веществ (68...71%). Среднетемпературный пек широко используется в цветной металлургии в качестве связующего в производстве электродных изделий и для производства пекового кокса (до 73% от общего его производства), для производства мягкой кровли, угольных брикетов, в черной металлургии, в производстве дорожного дегтя и в дорожном строительстве, в производстве лаков и т.д [38].

Высокотемпературный пек получают путем непрерывного окисления сырья в специальных аппаратах реакторах, объединенных в технологическую цепь (последовательно соединенных по два или три). Исходным сырьем для получения высокотемпературного пека служат среднетемпературный пек и коксовая смола, образующаяся при коксации высокотемпературного пека характеризуется следующими данными: температура размягчения 140...150 °C, выход веществ, нерастворимых в толуоле 45...50%; выход летучих веществ 49...52%. Высокотемпературный пек является исходным сырьем для получения пекового кокса [34].

Количество связующего, применяемое для изготовления прессованных изделий, составляет 20—22%, для анодной массы самообжигающихся электродов —29—31%. Содержание связующего должно быть таким, чтобы покрыть поверхность частиц кокса-наполнителя и заполнить все свободное пространство между этими частицами. В этом отношении разницы между прессованными и самообжигающимися анодами как будто нет. Но анодная масса должна обладать и определенными пластическими свойствами: при плавлении пека растекаться по поверхности анода и легко заполнять пустоты, остающиеся при извлечении штырей в электролизерах ВТ. Поэтому содержание пека в массе для самообжигающихся анодов должно быть выше, чем для прессованных. Кроме того, содержание пека зависит от гранулометрического состава «сухой шихты» — чем он мельче, тем больше должно быть пека. Если внутренняя структура кокса рыхлая, много пор, доступных для проникновения в них пека (нефтяной кокс), то количество связующего также должно быть повышенено. При всем этом содержание пека не должно быть слишком высоким, так как пек при коксовании претерпевает значительную усадку, что вызывает внутренние напряжения в электроде и способствует образованию большого числа трещин, а, следовательно, понижается прочность электрода и повышается его реакционная способность [48].

Избыточное содержание пека приводит: к расплыванию изделия; к избыточной усадке; к деформации ниппельных отверстий; к образованию трещин (из-за выделения летучих); к прилипанию материала упаковки на стадии обжига [45].

Недостаток пека вызывает избыточную пористость и поэтому изделие может иметь: плохие механические свойства; малую кажущуюся плотность; плохую сопротивляемость окислению; высокое электросопротивление. Количество связующего определяют: методологией процесса; характеристиками связующего; поверхностью твердой фазы (пористостью и

величиной) пор; гранулометрическим составом твердой фазы; требуемой одинаковостью режима (определенной смешиванием и формированием).

1.1.2 Производство и свойства коксов

Качество кокса определяется совокупностью показателей, которые зависят от качества исходной нефти и условий ее переработки [3].

Для производства алюминия электролиза используют углеродные аноды. Аноды в свою очередь изготавливают с использованием прокаленного кокса уже более 120 лет. Производство прокаленного кокса осуществляется путем нагревания (прокаливания) «зеленого» нефтяного кокса при температуре выше 1200°С.

В качестве твердого наполнителя в анодной мессе используются нефтяные и пековые коксы. В производстве превалирует использование нефтяного кокса, а применение пекового кокса не превышает 3-4%. В мире производят более 45 млн. тонн в год. В России на 6-ти нефтеперерабатывающих предприятиях выпуск составляет около 1 млн. тонн. Нехватка данного вида сырья приводит к необходимости закупать ее в странах дальнего зарубежья и СНГ [48].

История производства и использования нефтяных коксов. Работы по применению кокса в качестве углеродного наполнителя появились уже в 1877 году. Эти работы принадлежат Чарльзу Брашу и Вашингтону Лоуренсу. При производстве анодов Браш заметил, что прокаленный кокс дает более высокие качественные характеристики. Холл же использовал прокаленный кокс, который производил Браш [7].

Кокс представляет собой твердый вид топлива, получаемый путем нагрева горючего до высоких температур. Необходимые для образования кокса температуры нагнетаются в специализированных печах, что дает возможность изготавливать кокс, как из угля, так и из нефтепродуктов. Разновидности кокса определяются такими факторами, как состав, качество сырья и техника переработки материала:

- Нефтяной. Зольность его не превышает 0,8%. Данный вид кокса получают посредством пиролиза и крекинга жидких отходов нефтеперерабатывающей промышленности.
- Электродный пековый. Зольность не превышает 0,3%. Схож с нефтяным по техническим характеристикам. Получение электродного пекового кокса состоит в коксации каменноугольного пека в условиях высокого температурного режима.
- Каменноугольный. В зависимости от химического состава исходного сырья и принципа коксования каменного угля выделяют доменный, литейный, бытовой и др.

В зависимости от содержания серы в готовом нефтяном коксе следует выделить: низкосернистый (содержание серы до 1,5%), сернистый (от 1,5 до 4 %) и высокосернистый (свыше 4 %) [41].

Производство «зеленого» нефтяного кокса. Производство «зеленого» нефтяного кокса началось еще в 1860-х годах в США. В 1929 году компания «Standard Oil» разработала процесс замедленного коксования. Подробное описание этого процесса описано в учебнике Эллиса и Паула. Под задержкой коксования подразумеваю процесс «удаления углерода», используемый для повышения содержания тяжелого остатка или остатков со дна вакуумных ректификационных колонн и других технологических установок нефтеперерабатывающего завода [7].

Замедленное коксование производят в вертикальных барабанах, в режиме непрерывного процесса. В то время как один барабан заполняется горячим остатком и образуется кокс, твердый кокс вырезается из другого барабана с помощью струи воды высокого давления. Схема установки замедленного коксования представлена на рисунке 5.

«Зеленый» нефтяной кокс значительной экономической ценности не несет и составляет 2–3%, в то время как жидкие и газообразные продукты занимают 97–98%, поэтому «зеленый» нефтяной кокс в лучшем случае

считается побочным продуктом для большинства нефтеперерабатывающих заводов [45].

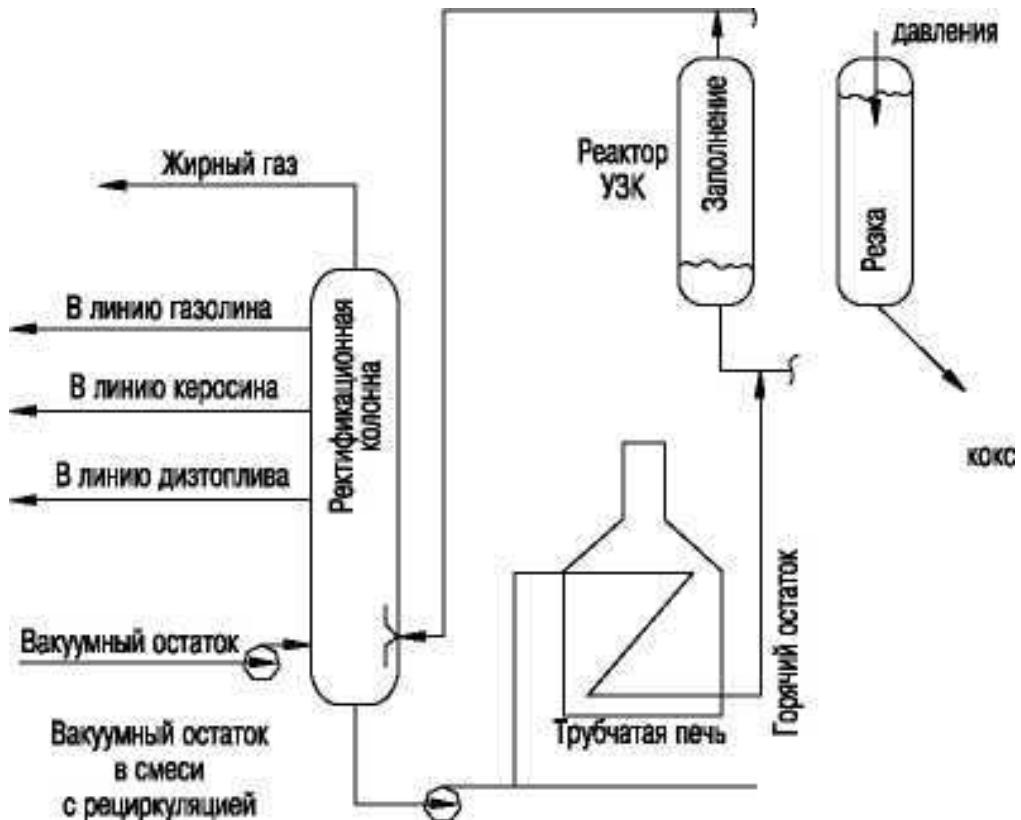


Рисунок 5– Схема переработки нефти (схема установки замедленного коксования)

Нефтеперерабатывающие заводы, которые перерабатывают тяжелую сырую нефть (с высоким удельным или низким удельным весом по API), производят больше остатков, и по этой причине на этих НПЗ распространены установки замедленного коксования.

Нефтяные коксы получают путем коксования тяжелых остатков после перегонки нефти. От качества проведения коксования и сырья для него зависят свойства получаемого кокса. Получаемый высокоструктурированный «игольчатый» кокс имеет определенные преимущества (малый коэффициент температурного расширения, низкую реакционную способность после прокалки) для производства анодной массы, но наличие высокой пористости зерен и слабой структурной прочности приводит к большему количеству

связующего в анодной массе. Спеченный анод обладает низкими прочностными характеристиками и высокой пористости, что в свою очередь приводит к растрескиванию анода при электролизе [48].

На большинстве предприятий на коксование направляются и другие продукты: термические смолы (после термокрекинга или висбрейкинга, т. е. понижения вязкости легким крекингом), гудроны, остаточные экстракты, крекинг-остаточные смолы пиролиза, дистиллятные крекинг-остатки и др. Это помогает комплексно использовать сырье, сбалансировать потоки и повлиять на качество кокса [34].

По способу получения их подразделяют на коксы замедленного коксования и коксы, получаемые коксованием в периодических кубах крекинговых или пиролизных остаточных продуктов переработки нефти [32 – 33].

Парообразные продукты коксования удаляются через верх колонны и возвращаются в ректификационную колонну, где они смешиваются с промежуточными продуктами и подвергаются дополнительной дистилляции. Остаточные продукты вновь идут на коксование. Все примеси металлов переходят в «зеленый» кокс, а сера относительно равномерно распределяется между жидким и твердым продуктами. Последовательность технологических процессов, происходящих в камере коксования УЗК, схематически представлена на рисунке 6 [41].

После того как реактор заполнится материалом и завершится коксование, проводится его разгрузка. Коксовый пирог в начале охлаждается паром, а затем водой, которые в свою очередь прокачиваются через пористую структуру коксового пирога. Верхняя и донная части реактора снимаются, а в центре коксового пирога водяной струей высокого давления прорезается так называемая пилотная скважина. Далее пирог режется струей воды высокого давления, а мелкий продукт разгружается через скважину и попадает в бассейн с водой для окончательного гашения. После завершения

разгрузки крышки реактора закрываются, и в него начинает непрерывно поступать сырье для нового цикла коксования.

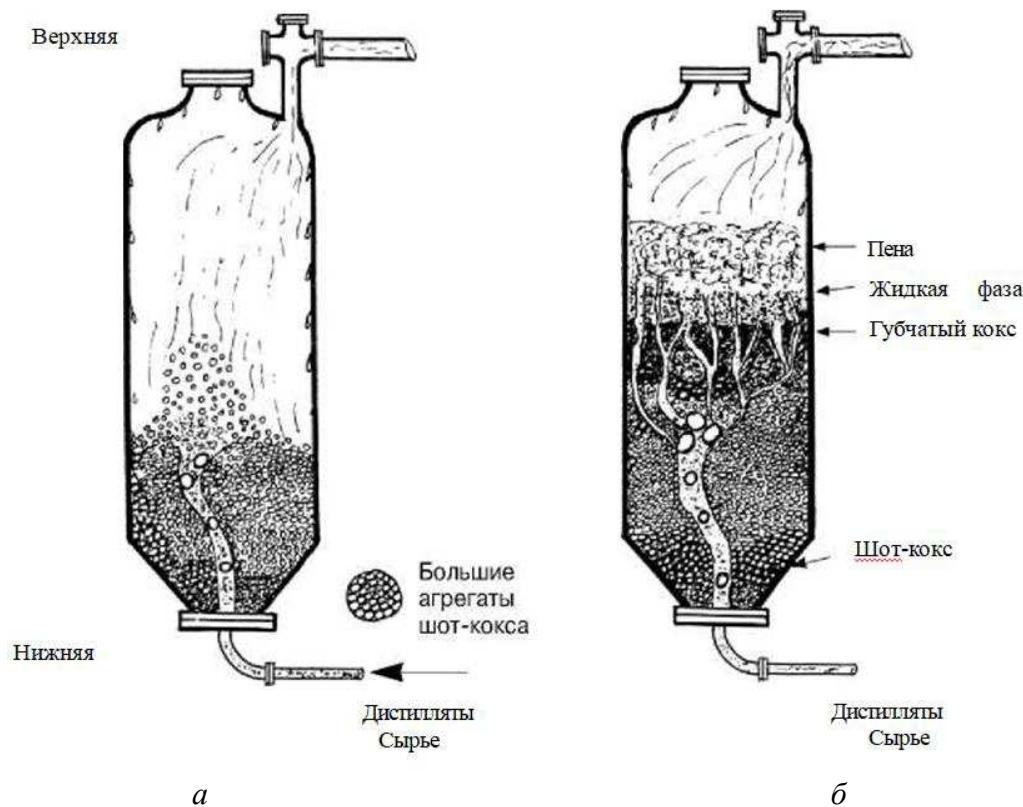


Рисунок 6 – Образование кокса в реакционной камере и установки замедленного коксования: а — начало заполнения; б — завершение заполнения и образование кокса

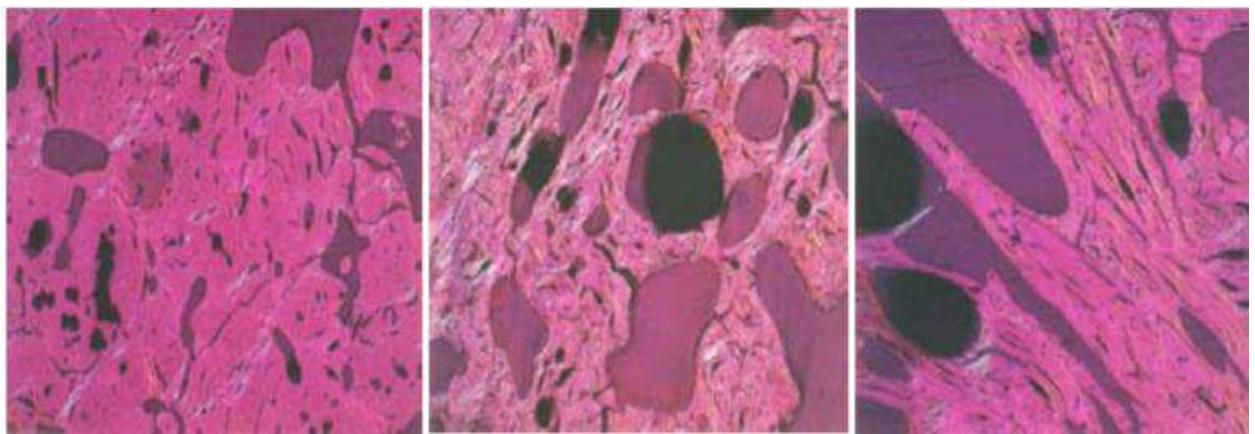
«Зеленый» нефтяной кокс имеет несколько различных структурных форм, обычно называемых игольчатый кокс, губчатый кокс и дробленый кокс. Губчатый кокс получается в случае, когда степень отгона легких фракций в остатке глубокая, соответственно выше содержание асфальтенов в них, и выше насыпная плотность кокса. Качество сырой нефти играет важную роль в определении того, какая из них производится, хотя коксовая операция также может сыграть свою роль. Кокс такого качества обладает физико-химическими свойствами в благоприятном соотношении для анодов.

Губчатый кокс является предпочтительной структурой для производства анодов, и коэффициент теплового расширения обычно находится в диапазоне $3,5\text{--}4,8 \cdot 10^{-6}$ / К. Губчатый кокс имеет смешанную

оптическую текстуру с широким диапазоном размеров доменов. Открытая пористость в губчатом коксе обеспечивает хорошее проникновение смолы во время смещивания, и после обжига анода развивается механически прочная блокирующая структура. Дробленый кокс имеет характерную сферическую форму частиц и плотную высокоизотропную текстуру, иногда называемую зернистой текстурой. Дробленый кокс имеет высокий коэффициент теплового расширения ($> 5,5$) и, как правило, более высокие уровни содержания серы и следовых примесей металлов, особенно ванадий и никель [7].

Шот-коксы имеют высокую прочность, трудно поддаются переработке для получения фракций необходимого размера. Это энергетические коксы и используются как топливо [42].

Относительно легкие остатки каталитического крекинга дистилянтных продуктов, содержащие минимум асфальтена, не содержат примесей металлов, но коксы на их основе имеют низкую насыпную плотность и анизотропную структуру. Это так называемый игольчатый кокс. Он имеет низкий коэффициент теплового расширения ($< 2,0 \cdot 10^{-6} / \text{K}$), что делает его предпочтительным материалом для производства графитовых электродов, используемых в сталеалюминиевых электродуговых печах. Игольчатый кокс производится из высокоароматического сырья, такого как декантированное или суспензионное масло, полученное в крекинг-кресле с жидкостью. Структуры губчатого, игольчатого и шот-кокса представлены на рисунке 7. Также эти характеристики подтвердились ранее в работах [12, 16].



а – шот-кокс,

б – губчатый

в – игольчатый

Рисунок 7 – Структура коксов с разной степенью анизотропии [33]

В условиях отсутствия подходящего «зеленого» кокса для производства анода ученые задумались над возможностью повышения в составе серы, ванадия и никеля [14].

Уровни серы, ванадия и никеля определяются неочищенной смесью, используемой на нефтеперерабатывающем заводе, с тяжелыми кислыми сортами, содержащими более высокие уровни каждого из них. Эти три примеси тесно связаны в структуре углерода и не могут быть удалены. Более подробное описание Эдвардсом источников примесей в «зеленом» нефтяном коксе можно найти в другом месте. Губчатый «зеленый» нефтяной кокс, используемый в промышленности по прокаливанию, обычно классифицируется как с низким содержанием серы ($<2,5\%$) или с высоким содержанием серы ($>3,5\%$) [6].

За последние 10 лет возможность приобретения «зеленого» нефтяного кокса с низким содержанием примеси является большой проблемой. Подробнее проблема описана в работах [1, 5]. Большинство вновь построенных в мире нефтеперерабатывающих заводов настроены на переработку тяжелой сырой нефти, которая продается со значительной скидкой по сравнению с сортами, содержащими низкий уровень серы. Многие существующие нефтеперерабатывающие заводы, особенно в Соединенных Штатах, сделали капитальные вложения, чтобы

перерабатывать более тяжелые нефтепродукты. Эти изменения напрямую повлияли на качество и объем производства сырого нефтяного кокса.

Общей тенденцией стало увеличение количества микроэлементов, таких как ванадий и никель, и повышение уровня серы. Производство губчатого кокса с низким содержанием серы (<2,5%) в Соединенных Штатах за последние 10 лет сократилось примерно на 50%. Во многих других частях мира, включая Китай, большая часть роста производства приходится на кокс с более высокими уровнями серы и металлов и более изотропными текстурами. Тенденцию роста содержания ванадия в коксе можно представить в виде графика, представленного на рисунке 8, где оси абсцисс отмечен рассматриваемый временной интервал, а по оси ординат – содержание ванадия в аноде в ppm [11].

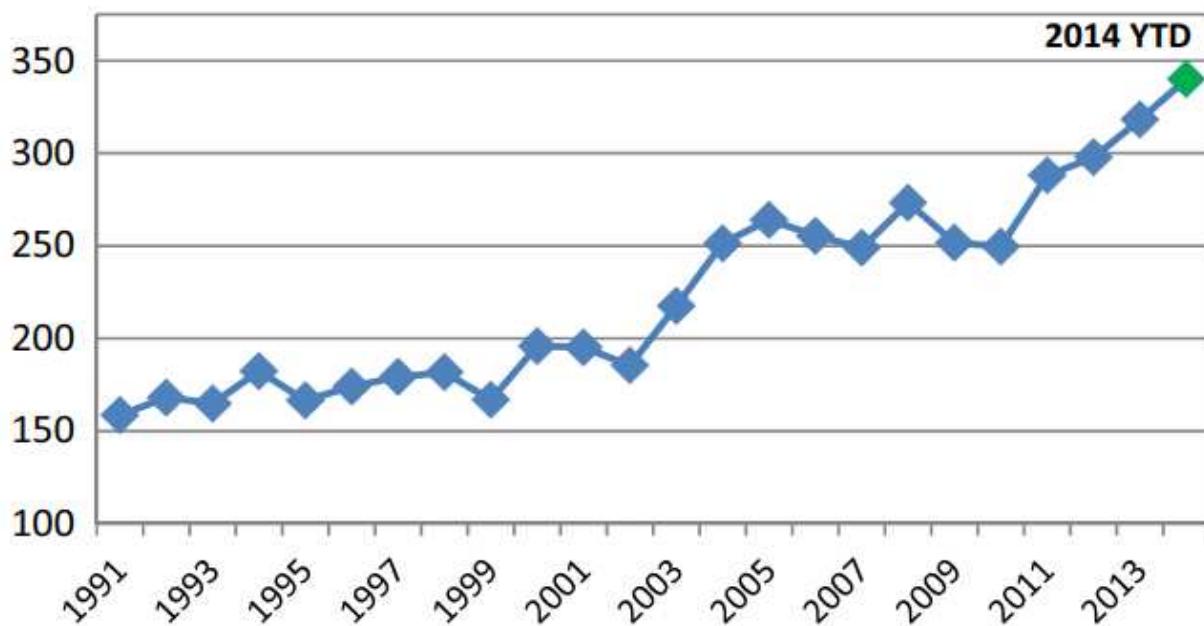


Рисунок 8 – Графическая интерпретация изменения содержания ванадия в аноде за 20 лет

В работе [3] проводили исследования качества нефтяного кокса для производства алюминия в России. Изучали свойства прокаленного кокса НК НПЗ, содержание серы в котором около 4%, а ванадия – около 0,075%. Исследование проводили в связи с ухудшением качества сырого нефтяного

кокса вследствие повышения уровней примесей. Нефтяной кокс НК НПЗ после кальцинирования получил удовлетворительные качественные показатели, за исключением значения реакционной способности материала. Она составляла $10 - 15 \text{ мг}/\text{см}^2\cdot\text{м}$. В отдельных партиях содержание серы в анодной массе составляло до 3,3%, а ванадия – до 0,081%.

В течение некоторого времени продолжалось ослабление технических требований у прокаленного кокса по ванадию, никелю и сере, но число алюминиевых цехов, желающих ослабить эти требования, увеличилось с 2011 года, что является прямым следствием более высоких цен на прокаленный кокс. Производители прокаленного кокса с гибкостью, позволяющей получать различные качества из «зеленого» нефтяного кокса, могут снизить затраты на сырье и предложить более низкую цену за прокаленный кокс, в случае, когда одно или несколько требований ослаблены. Два показателя, предлагающие наибольший потенциал для уменьшения затрат – это ванадий и сера, особенно ванадий [11].

Обеспокоенность по поводу повышения уровня ванадия была хорошо освещена в статьях по соответствующей тематике. Эта статья представляет собой хороший пример конкретного алюминиевого цеха, который перешел на значительно более высокий уровень содержания ванадия в коксе из-за непредвиденного изменения качества «зеленого» нефтяного кокса. Относительно незначительная замена сырой нефти на нефтеперерабатывающем заводе в непосредственной близости от производителя, который поставлял прокаленный кокс в плавильный цех, привел к увеличению уровня ванадия в прокаленном коксе примерно на 150 ppm. Замена нефти обеспечила чистую прибыль в размере 10–12 миллионов долларов в месяц для НПЗ в виде снижения стоимости нефти. Это иллюстрирует убедительную экономику для нефтеперерабатывающих заводов, направленную на оптимизацию смесей сырой нефти, и дополнительные примеры приводятся в газете нефтеперерабатывающего завода по этому вопросу [22].

Вовлечение в производство анодной массы сернистых коксов увеличивает экологическую напряженность в зоне алюминиевых заводов и увеличивает экологические штрафы. Кроме того, использование сернистых коксов (особенно в технологии Содерберга) сопровождается технологическими проблемами, связанными с коррозией штырей и ухудшением качества металла. Коксы с низким содержанием серы становятся все менее доступными на рынке, и стоимость их возрастает. С другой стороны, использование коксов с низким содержанием серы увеличивает реакционную способность анода в углекислом газе и, следовательно, делают его менее привлекательным для электролиза.

Значение содержания ванадия для вышеуказанного алюминиевого завода была увеличена с 330 до 450 ppm, а уровень ванадия в прокаленном коксе, поставляемом на плавильный завод, быстро увеличился. В статье [22] описана часть работы, проделанной на плавильном заводе для улучшения эксплуатационной практики, такой как анодное покрытие. Сегодня металлургический завод работает так же хорошо, как и когда-либо ранее, с точки зрения производительности анода и алюминиевого цеха, и более высокое значение ванадия в прокаленном коксе продолжает обеспечивать значительную экономию затрат в виде более низких затрат прокаливания [22].

Для металлургических предприятий, производящих первичный алюминиевый продукт (Al 99,97), более высокие уровни ванадия в прокаленном коксе не представляют особых проблем для чистоты металла. Более высокие уровни ванадия могут быть более проблематичными для металлургических заводов, производящих алюминиевые продукты более высокой чистоты, в зависимости от конечного применения. По этому вопросу уже проделана значительная работа [6, 8, 14] и более. Для некоторых сплавов более высокие уровни ванадия могут быть даже полезными [13 –14].

Ситуация с увеличением содержания серы в прокаленном коксе похожа на ванадий, но менее драматична. Большинство алюминиевых заводов имеют

жесткий предел выбросов оксида серы, который обычно устанавливает верхний предел по содержанию серы в коксе, если только нет возможности очищать корпус электролиза от оксида серы. Одной из тенденций, появившихся за последние 10 лет, является запрос от металлургических заводов как коксы с минимальным, так и с максимальным значением серы в составе. Сера в прокаленных коксах и анодах оказывает благоприятное влияние на минимизацию реакционной способности воздуха анода, а также на избыточное потребление углерода [15].

Эти алюминиевые заводы предпочитают работать с анодами с самим высоким уровнем серы, допускаемом пределом выбросов оксида завода. Более высокое содержание серы может быть особенно полезным, когда на алюминиевом заводе есть проблема с загрязнениями в виде натрия и кальция от плохо очищенных огарков. Серу в аноде помогает смягчить каталитическое воздействие этих двух примесей на реакционную способность воздуха.

Ослабление требований к прокаленному коксу алюминиевого завода в сочетании с ограниченным запасом «зеленого» нефтяного кокса с низким содержанием серы привело к тому, что сегодня в анодных смесях используется гораздо более широкий диапазон свойств сырых коксов. Один кокс с сильно изотропной текстурой (без дроби с частицами неправильной формы) в настоящее время регулярно используется в качестве компонента смеси несколькими производителями прокаленных коксов на уровнях до 10–15%. Предыдущие опасения по поводу растрескивания под воздействием теплового удара с использованием изотропных коксов на этих относительно низких уровнях не материализовались, но другие технологические изменения, такие как широкое использование анодных пазов, значительно сократили и в большинстве случаев исключили растрескивание. Использование изотропных коксов может обеспечить как экономию затрат на сырье, так и повышение плотности анодов, и испытания с использованием дробленого кокса продолжаются [8].

Воздействие на окружающую среду повышения уровня серы. Все новые прокалочные печи, произведенные в мире за пределами Китая за последние 20 лет, были изготовлены с использованием системы очистки от оксида серы. Модернизация этих систем к существующим печам также становится все более распространенной по мере ужесточения экологических норм. На примере США в 2010 году был предложен новый Национальный стандарт качества атмосферного воздуха (NAAQS), который вступит в силу в середине 2018 года. Нынешняя NAAQS имеет допустимую максимальную концентрацию оксида серы в окружающем воздухе в 140 ppb (частей на миллиард), усредненную за сутки. Новый NAAQS позволяет концентрацию 75 ppb в среднем за 1 час. Все штаты в США в настоящее время работают над планами соблюдения, чтобы соответствовать новым NAAQS. Компания «Rain CII Carbon» недавно добавила систему с псевдоожженным слоем окиси серы к своей печи «Lake Charles» в Луизиане и в настоящее время готовит аналогичную систему к печи «Chalmette», готовясь к новому NAAQS.

Поскольку средние уровни серы в прокаленном коксе S продолжают расти, потребность в очистке от окиси серы на алюминиевых заводах также возрастет. В долгосрочной перспективе мы, вероятно, можем ожидать, что новые плавильные заводы потребуют дополнительной очистки от окиси серы, учитывая, что технология очистки является зрелой и легко доступной, даже если она увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы. Недавно «Alcoa» сообщила о новой технологии очистки окиси серы, которую она разрабатывает в качестве потенциальной модификации алюминиевых печей для сокращения выбросов окиси серы [18].

Прокаливание нефтяного кокса. Низкая плотность, механическая прочность, отсутствие электропроводности высокое содержание летучих веществ, указывают, что сырой кокс является малопригодным в производстве анодов. Нефтяной кокс должен быть прокален или подвергнут термообработке при температуре выше 1200°C, прежде чем его можно будет

использовать для изготовления анодов. Во время прокаливания необходимо вытеснить летучие вещества и влагу, чтобы кокс сжимался и уплотнялся. Аноды, полученные из сырого нефтяного кокса, могут привести к неконтролируемой усадке и растрескиванию во время обжига, что приведет к недопустимому качеству [35].

Сырой кокс является электрическим непроводником, а кальцинирование превращает структуру в более упорядоченную электропроводящую форму углерода с приемлемо низкой реакционной способностью к кислороду и CO₂. Прокаленный кокс, используемый для производства анодов, имеет низкие уровни золы (<0,3%) и высокое содержание углерода (обычно > 97% в зависимости от уровня содержания серы). Предприятия всегда предпочитают нефтяной кокс с более низким содержанием летучих примесей, потому что это приводит к обожженному продукту с более низкой пористостью и большей объемной плотностью. Истинная плотность используется как мера степени прокаливания, но также могут использоваться такие измерения, как кажущаяся плотность и удельное электрическое сопротивление [4].

Вращающиеся печи. Сырые нефтяные коксы прокаливают во вращающихся трубчатых печах. Вращающаяся печь представляет собой стальную трубу диаметром 3,0-4,0 м и длиной 45-60 м, футерованную внутри оgneупором. Печь имеет наклон и медленно поворачивается, чтобы пропустить кокс через печь со временем пребывания 45–60 мин. Прокаленный кокс выходит из печи при температуре от 1200 до 1350 °C и обычно охлаждается путем прямого охлаждения водой во вращающемся охладителе [48].

Большинство печей имеют горелку,ирующую на природном газе или мазуте, на входной стороне печи, которая используется для нагрева печи с холодного пуска. Для поддержки горения в печь встречным потоком к коксу подается топливо и воздух. Сырой кокс загружается на верхнем конце печи с загрузочного дозатора и перемещается вдоль печи в зону высоких температур, кальцинируется и выгружается на нижнем конце. Хотя

технология вращающихся печей не претерпела существенных изменений с момента ее появления, печи стали больше по размеру, и большинство современных печей оснащаются вентиляторами третичного воздуха.

Еще одной модификацией в печах, которые требуют дополнительного топлива, было введение кислорода вблизи конца разгрузки кокса. Это уменьшает поток дымовых газов (по сравнению со сжиганием природного газа) и улучшает выход продукта. Это также может снизить эксплуатационные расходы в зависимости от относительной стоимости природного газа / мазута по сравнению с кислородом [48].

Многие вращающиеся печи оснащены системами возврата отработанной тепловой энергии для улавливания тепла от горячих дымовых газов, выходящих из печи противотоком к слою кокса. Тепло восстанавливается от сгорания летучих в нефтяном коксе, а мелкие частицы кокса переносятся из печи, и горячий дымовой газ проходит через парогенератор с рекуперацией тепла. Пар может быть подан близлежащим установкам или использован для выработки электроэнергии с парогенератором. Системы регенерации отработанного тепла стали в значительной степени обязательными для новых кальцинаторных проектов, чтобы улучшить экономику проекта.

В печах имеются три температурные зоны, определяющиеся стадиями прокаливания:

- зона 1. Прогрев и сушка кокса: до 400 °C;
- зона 2. Удаление и летучих: 400 – 800/1000 °C;
- зона 3. Уплотнение и рост кристаллитов: 1000 – 1200/1300 °C.

Схема вращающейся печи представлена на рисунке 9.

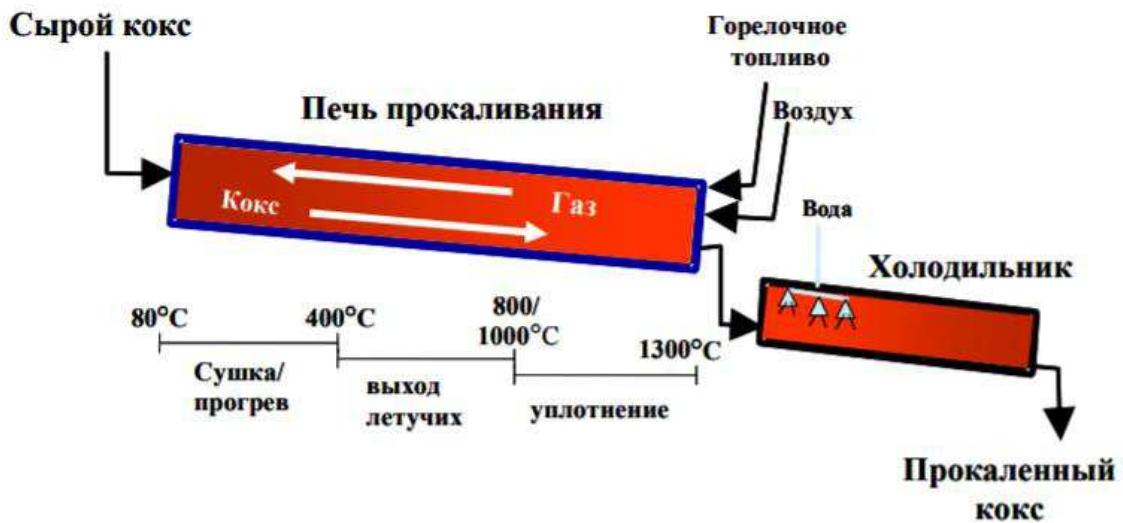


Рисунок 9 – Схема вращающейся печи для прокаливания нефтяного кокса [33]

Сырой нефтяной кокс содержит 6 – 8 % влаги, которая удаляется в зоне

- Перемещение кокса в печи в виде пластичной массы происходит под большим углом естественного откоса. Протяженность зоны зависит от содержания влаги. В зоне 2 кокс нагревается до ~ 800/1000 °C, “разбухает” от выхода летучих и может псевдоожижаться, приводя к продольным “оползням”. Выделение смол сопровождается деструкцией, газы содержат не только метан и водород, но и непредельные углеводороды – этилен, пропилен, следы бутиленов. Выше 550 °C основными компонентами газов являются метан и водород, максимальное выделение которых наблюдается соответственно при 610 °C и 720 °C. Воспламенение газовой фазы летучих происходит примерно в середине печи при 600 °C. Основной диапазон контроля скорости нагрева для получения качественного кокса 600-900 °C. Усадка кокса напрямую зависит от выхода летучих. Величина объемной усадки различных коксов составляет 20-25 % [34].

Роторная печь. Печь с вращающимся подом является еще одним видом прокалочной печи, используемой во всем мире, хотя они встречаются гораздо реже, чем вращающаяся печь. Концепция конструкции и процесс прокаливания в печи с вращающимся подом были описаны ранее. Кокс медленно движется от внешнего периметра печи с вращающимся подом,

направляемым к внутренней зоне выдержки перед выходом из печи, и охлаждается водой во вращающемся устройстве, аналогично механизму, описанному для вращающейся печи.

Такие установки также могут быть сконфигурированы для извлечения отработанной тепловой энергии, аналогично вращающимся печам. Роторные печи, по сравнению с вращающимися печами, обычно имеют более высокую начальную скорость нагрева кокса, что может привести к снижению объемной плотности прокаленного. Роторные печи приводят к уменьшению потерь мелочи из слоя кокса, что позволяет привести к более высокой производительности прокаленного кокса на тонну нефтяного. Это является экономическим преимуществом при работе прокалочной печи, но приводит к продукту с более высоким содержанием мелких фракций (<0,5 мм), что не всегда желательно для анодной массы.

Шахтное прокаливание. Технология шахтного прокаливания была первоначально перенесена в Китай из России, а ранние шахтные печи были разработаны в Европе. Небольшая шахтная печь, разработанная и изготовленная компанией Riedhammer в 1930-х годах, до сих пор работает в Германии и используется для производства антрацита. Она похожа на некоторые из более старых шахтных печей, работающих в Китае, но была высоко автоматизирована. Сегодня шахтное прокаливание является доминирующей технологией в Китае, хотя также используются вращающиеся печи. Схема печи представлена на рисунке 10.

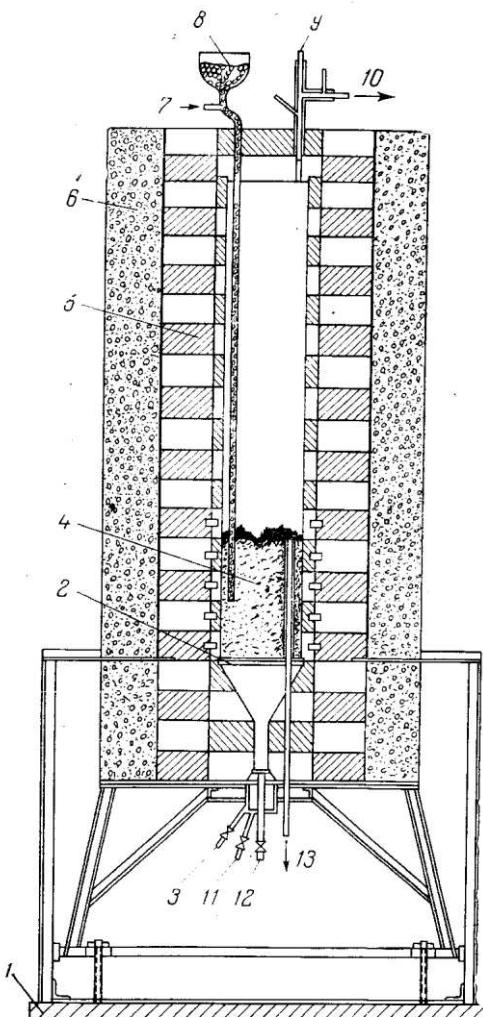


Рисунок 10 – Схема шахтной печи для прокаливания нефтяного кокса:
 1 – фундемант, 2 – решетка, 3 – газовая горелка, 4 – кипящий слой, 5 – корпус из хромомагнезитового кирпича, 6 – изоляция, 7 – подача воздуха для регулирования величины загрузки, 8 – бункер, 9 – глазок, 10 – выход дымовых газов, 11 – подача воздуха на сжигание топлива, 12 – подача топливного газа, 13 – выгрузка кокса

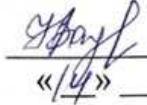
В шахтной печи летучие вещества сжигаются внутри стенок дымохода, что означает отсутствие контакта между потоком дымовых газов и слоем кокса, как во вращающихся печах. Кокс движется очень медленно со временем пребывания в диапазоне 24–48 часов. Скорость контролируется путем удаления кокса из нижней части валов с помощью скользящего затвора или поворотного клапана. Кокс охлаждается в нижней части шахты рубашкой охлаждающей воды.

[Изъято 36 страниц]

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель магистерской
программы д-р хим. наук,
профессор
 /N.B. Белоусова
«/у»  2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Влияние шихтовки кокса на качество анодной массы

22.04.02. «Металлургия»

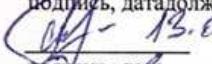
22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

Научный руководитель


10.06.2020 доцент, к.т.н
подпись, дата, должность, ученая степень

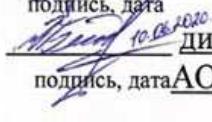
С.А. Храменко

Выпускник


13.07.2020.
подпись, дата

В.В. Гамеза

Рецензент


10.06.2020 директор по ЭОТиПБ
подпись, дата АО РУСАЛ «КраЗ»
должность, ученая степень

А.В. Белянин

Консультант
экономического
раздела


02.07.2020 доцент, к.э.н
подпись, дата, должность, ученая степень

Т.В. Твердохлебова

Красноярск 2020