

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ В ТЕХНОЛОГИИ ГРАФИТИРОВАННОЙ ПРОДУКЦИИ**

*Б.Ш. Дыскина, Д.А. Салихов*

В работе показано влияние десульфуризации регулярных игольчатых коксов на трещинообразование (брак) и удельное электросопротивление (сортность) графитированных электродов. Установлены аналитические зависимости этих показателей от содержания серы в прокаленной смеси сернистых и малосернистых коксов. Выявлены граничные факторы оптимизации приготовления и прокаливания смесового кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, сера, вспучивание, графитированный электрод, трещины, удельное электросопротивление.

Традиционная технология изготовления графитированной продукции в электродной промышленности России складывалась на сырьевой базе, состоящей из нефтяных регулярных коксов с содержанием серы до 1,0 %, импортных игольчатых – с серой 0,3–0,5 % и среднетемпературного каменноугольного пека в качестве связующего [1]. В нефтяных коксах российского производства минимальное содержание серы 1,5 %. В работе [2] констатируется факт, что в РФ не производится игольчатый кокс, необходимый для изготовления высокоплотных крупногабаритных графитированных электродов, работающих в мощных электросталеплавильных печах; не производится электродный кокс с серой менее 1,0 % – для рядовых графитированных электродов. Отсутствие таких коксов российская промышленность покрывает за счет импорта. В современных геополитических условиях заметно актуализировалась проблема вовлечения отечественных коксов с повышенным содержанием серы в технологию производства графитированных электродов.

Производство графитированных электродов – многооперационный процесс, включающий: приготовление полигранулята заданного гранулометрического состава кокса прокаленного при температурах 1200–1300 °С; дозирование и смешивание компонентов; прессование заготовок; обжиг прессованных заготовок в восстановительной среде при температурах 900–1000 °С; охлаждение обожженных заготовок; графитирование обожженных заготовок при температурах 2400–2600 °С; охлаждение и разбраковка графитированных заготовок; механическая обработка; определение сортности по удельному электросопротивлению (УЭС) графитированных электродов [3]. Повышенное содержание серы в коксах на переделах смешивания, прессования и обжига практически не влияет на качество заготовок [4]. На переделе графитации – повышение брака по трещинам графитированных заготовок пропорционально содержанию серы в коксе. Получена линейная зависимость брака по трещинам (Б, %) графитированных заготовок для электродов сечением 300–400 мм от содержания серы в коксе (S, %):

$$Б = 25 (S - 0,6). \quad (1)$$

Из этого следует, что графитирование без трещинообразования может быть гарантировано для заготовок на основе малосернистых коксов с содержанием серы 0,6 % и менее. Однако нормативно-техническими документами [5, 6] для коксов, предназначенных для графитированной продукции, лимитирован верхний предел массовой доли серы – 1,0 %. Это означает, что товарный кокс априори может до 10 % обусловить брак по трещинам графитированных заготовок. При увеличении серы в коксе до 1,5 % доля брака графитированных заготовок электродов диаметром 400 мм может превысить 20 %. При промышленном опробовании нефтяного кокса с содержанием серы 1,7 % в технологии графитированных электродов сечением от 300 до 555 мм получен брак, возрастающий с увеличением сечения электродов (табл. 1). Причем графитированные электродные заготовки при разгрузке печи разваливались на части.

Таблица 1

Выход годных графитированных заготовок разных сечений

Сечение, мм	300	350	400	450	500	555
Выход годных графитированных заготовок, %	72	59	48	35	15	0
Брак, %	28	41	52	65	85	100

Одним из способов вовлечения сернистых коксов является разбавление малосернистыми коксами с серой менее 1,0 % до получения коксовой смеси с аддитивным содержанием серы до 1,0 %. При этом могут быть использованы: схема смешения «сырых» непрокаленных коксов с последующим прокаливанием полученной смеси (вариант 1) или схема смешения предварительно прокаленных коксов (вариант 2).

Для получения смесового кокса использовали «сырые» коксы с содержанием серы от 0,4 до 2,3 %, полученные на разных нефтеперерабатывающих заводах из различных нефтяных остатков (табл. 2). Затем смесь прокаливали в промышленных камерных печах. В результате получили малосернистый, малозольный прокаленный смесовой кокс с меньшим значением действительной плотности, чем можно было получить на исходных коксах, прокаленных при 1300 °С в течение 5 часов. Из чего можно судить, что температура промышленной прокалики была ниже, чем 1300 °С.

Промышленное опробование прокаленной смеси проведено в действующей технологии производства графитированных электродов сечением от 300 до 710 мм. Сортность графитированных электродов определяется величиной УЭС, определенной вдоль оси прессования. Чем меньше УЭС электродов, тем выше сортность и дороже электроды. Требования по УЭС для рядовых электродов диаметром 225–700 мм на коксах с серой не более 1,0 % находятся в пределах 7,0–11,0 мкОм м.

Для электродов на основе прокаленной смеси выявлено, что УЭС электродов диаметром 400 мм возрастает пропорционально повышению аддитивного содержания серы ( $S_{\text{адд}}$ , %) в смеси:

$$УЭС_{\varnothing 400 \text{ мм}} = 8,9 + 1,2 S_{\text{адд}}. \quad (2)$$

Согласно уравнению (2), при аддитивном содержании серы 1,0 %, ожидаемый УЭС электродов диаметром 400 мм составит 10,1 мкОм м. С увеличением сечения графитированных электродов их УЭС растет пропорционально доле сернистого кокса (С) в прокаленной смеси с аддитивным содержанием серы не более 1,0 %:

$$УЭС_{\varnothing 500-710 \text{ мм}} = 8,9 + 1,1С. \quad (3)$$

Таблица 2

Характеристика «сырых» нефтяных коксов и прокаленной смеси

Сырье коксования	Сера, %	Зола, %	Действительная** плотность, г/см <sup>3</sup>	Балл** структуры
Гудрон туркменских нефтей	0,5	0,4	2,09	4,3
Смесь* гудрона и крекинг-остатка	1,5	0,2	2,10	4,3
Смесь* дистиллятного и остаточного крекинг-остатков	2,1	0,5	2,08	4,5
Гудрон западно-сибирских нефтей*	2,3	0,3	2,07	4,1
Смесь* гудрона и асфальта	0,8	0,1	2,08	3,9
Гудрон парафинистых нефтей	1,4	0,3	2,08	3,9
Смесь прокаленных коксов, ТУ 38 10990-89 [5]	не бо- лее 1,0	не более 0,4	не менее 2,06**	4,2

Примечания. \*Остатки западно-сибирских нефтей; \*\*Для определения действительной плотности и балла микроструктуры сырого кокса пробу предварительно прокаливают при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 5 ч.

Из уравнений (2) и (3) видно, что смесь «сырых» коксов, составленная по принципу получения в прокаленной смесовой пробе массовую долю серы, равную 1,0 %, приводит к получению низкосортного графита с УЭС 10,1 мкОм м и более.

С целью снижения в лабораторных условиях провели опробование смеси нефтяных коксов с аддитивным содержанием серы 1,0 %, состоящей из малосернистого кокса с содержанием серы не более 1,0 % (предпочтительно не более 0,6 %) и сернистого – с содержанием серы 1,1–1,5 %. В качестве связующего использовали среднетемпературный каменноугольный пек [7]. Соотношение компонентов в массе:

- малосернистого нефтяного кокса 38–60 %;
- сернистого нефтяного кокса 20–38 %;
- каменноугольного пека 20–24 %.

Смесь прокаливали при температуре 1300 °С в течение 5 часов. Прокаленную смесь дробили, классифицировали по фракциям, дозировали, смешивали с каменноугольным пеком. Гранулометрический состав шихты соответствовал промышленному для электродов диаметром 400 мм. Отпрессовали заготовки диаметром 60 мм; обжигали при температуре 1250 °С; графитировали в промышленной печи. Брака не было. УЭС графитированных образцов составил 6,3–7,4 мкОм м.

При использовании сернистого кокса с содержанием серы 1,6 % или в количестве, превышающем 38 %, УЭС графитов возрастает на 20–33 %; при соотношении в сухой шихте сернистого и малосернистого кокса 1:1, прирост УЭС графита достигает 48 %.

Сера нефтяных остатков способствует ускорению внутри- и межмолекулярной конденсации, оказывает «сшивающее» действие, затрудняя взаимную ориентацию молекул и упорядочение структуры. Интервал интенсивного удаления серы из сернистых коксов 1400–2000 °С [1, 2, 8]. Глубина десульфуризации растет с повышением исходного содержания серы, температуры обработки, изотермической выдержки и умельчения частиц кокса. Удаление серы сопровождается необратимый рост объемно-линейных размеров, пористости, трещиноватости. В зарубежной литературе процесс называют «puffing» или «sulphurpuffing», как результат внутреннего давления от спонтанного сброса серосодержащих газов. Из этого следует, что вспучивание может быть обусловлено хаотичным перемещением гексагональных плоскостей после снятия «сшивающего» эффекта серы.

В перспективе представляет интерес схема разбавления предварительно прокаленных сернистых и малосернистых коксов. Это позволит готовить контролируемые шихты не только по количеству, но и гранулометрическому составу с учетом особенностей технологии каждого сечения графитированных электродов.

Таким образом, в результате исследования показано влияние десульфуризации регулярных неигольчатых коксов на трещинообразование (брак) и удельное электросопротивление (сортность) графитированных электродов. Установлены аналитические зависимости этих показателей от содержания серы в используемой шихте кокса. Выявлены граничные факторы оптимизации приготовления и прокаливания смесового кокса.

#### Библиографический список

1. Мордухович, Б.Ш. Научные основы и опыт применения вспучивающихся коксов в технологии производства графитированных электродов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б.Ш. Мордухович. – Уфа, 1999. – 48 с.
2. Ахметов, В.В. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей / В.В. Ахметов. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с.
3. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е.Ф. Чалых. – М.: Металлургия, 1972. – 432 с.
4. Мордухович, Б.Ш. Структурные превращения сернистых коксов и качество графитированных материалов / Б.Ш. Мордухович, Л.В. Ким // Сырьевые материалы электродного производства: Сб. науч. тр. / НИИграфит, ГосНИИЭП. – М., 1986. – С. 31–39.
5. ТУ 38 10990-89. Кокс нефтяной малосернистый прокаленный в камерных печах. – Изм. 1,2. без срока ограничения. – Сланцы, 1995.
6. ГОСТ 22898-78. Коксы нефтяные малосернистые.
7. А.с. 1452044. Шихта для изготовления графитированных электродов. 08.12.86.
8. Whittaker M.P., Grindstaff L.I. The irreversible expansion of carbon bodies during graphitisation. – Carbon. 1969. V. 7. № 5. Pp. 615–621.

[К содержанию](#)