

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.
Ф.п.с. - Б.Ш. Дыскина
28 июня 2016 г.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА
АНОДНОЙ МАССЫ ПО ВЫХОДУ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–240100.62.2016.358.08.00 ПЗ ВКР

Руководитель ВКР, к.т.н., доцент
кафедры
Н.П. Нонишнева
28 июня 2016 г.

Автор ВКР,
студент группы Хим-443
Г.А. Мухаметшина
23 июня 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.
К.Р. Смолякова
23 июня 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»
Направление 240100.62 «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Б.Ш. Дыскина Б.Ш. Дыскина
23 апреля 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную бакалаврскую работу студентки
Мухаметшиной Гузель Асгатовны
Группа Хим-443

1. Тема работы

Исследования по разработке метода оценки качества анодной массы по выходу летучих веществ

утверждена приказом по университету от « 15 » апреля 2016 г. № 661

2. Срок сдачи студентом законченной работы 17 июня 2016 г.

3. Исходные данные к работе

Технологический процесс производства обожженных анодов для алюминиевой промышленности состоит из нескольких технологических операций. Одна из них - смешивание нефтяного кокса и каменноугольного пека оказывает значительное влияние на свойства анодов. Контроль процесса смешивания производится по времени и температуре, что не позволяет оценить качество массы для прессования анодов. Отсутствие данных по контролю качества массы приводит к получению брака прессованных и обожженных заготовок анодов. Поэтому разработка методов оценки качества анодной массы перед прессованием является актуальной для промышленного производства обожженных анодов с точки зрения повышения качества и выходов годной продукции.

4. Перечень подлежащих разработке вопросов.

4.1. Литературный обзор - анализ известной отечественной и зарубежной информации по влиянию технологических параметров смешивания пекококсовой

массы на ее качество и качество анодов. Анализ влияния свойств сырья, количества пека и тонкого помола, на качество массы при смешивании и свойства анодов. Анализ методов оценки качества массы. Дать краткое описание технологического процесса производства обожженных анодов и оборудования применяемого для смешивания массы. Описать физико-химические процессы, происходящие при смешивании.

4.2. Специальная часть – провести исследования и анализ влияния количества пека и тонкого помола на выход летучих веществ в массе и свойства анодов алюминиевых электролизеров. Оценить возможность использования методики определения выхода летучих веществ, как метода контроля качества массы на технологической операции смешивания при производстве обожженных анодов.

4.3. Безопасность жизнедеятельности

Описать основные источники и участки вредных и опасных факторов при смешивании пекококсовой массы при производстве обожженных анодов и основные мероприятия направленные на безопасное проведение технологического процесса. Дать характеристику вредным веществам, выделяющимся в процессе смешивания.

5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов).

5.1. Презентация результатов работы в power point (цель работы, основные выводы из обзора литературных данных, графики и таблицы результатов исследования влияния количества пека и тонкого помола на выход летучих веществ и свойства обожженных анодов).

5.2. Раздел БЖД.

6. Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Нонишнева Н.П.		
Специальная часть.	Нонишнева Н.П.		
БЖД	Нонишнева Н.П.		

7. Дата выдачи задания – 1 марта 2016 г.

Руководитель  /Н.П.Нонишнева/

Задание принял к исполнению  /Г.А.Мухаметшина/

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов ВКБР	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Литературный обзор	10 июня 2016	<i>Хорошо</i>
Специальная часть.	15 июня 2016	<i>Хорошо</i>
БЖД	17 июня 2016	<i>Хорошо</i>

Заведующий кафедрой *Фисел* /Б.Ш. Дыскина/

Руководитель работы *Хорошо* / Н.П.Нонишнева /

Студент *Гуф* / Г.А.Мухаметшина/

АННОТАЦИЯ

Мухаметшина Г.А. Исследования по разработке метода оценки качества анодной массы по выходу летучих веществ – Челябинск: ЮУрГУ, Хим – 443, 2016. – 98 с., 22 ил., 21 табл., библиогр.список – 24 наим.

Объектами исследования являлись смесь нефтяных коксов Волгоградского и Пермского НПЗ, каменноугольный пек Магнитогорского МК и анодная масса на их основе, а также обожженные аноды алюминиевых электролизеров.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров изготовления анодной массы на выход летучих веществ и определение возможности использования данного метода для оценки качества массы.

Задачи:

- провести исследования влияния количества пека на выход летучих веществ из анодной массы и свойства анодов;
- провести исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ из массы и свойства анодов;
- провести исследования влияния температуры смешивания на выход летучих веществ и свойства анодов;
- оценить возможность использования методики определения выхода летучих веществ, как метода контроля качества массы на технологической операции смешивания при производстве обожженных анодов.

В настоящее время качество процесса смешивания определяют по температуре и времени смешивания. Это не позволяет оценить качество самой массы, и степень влияния качества массы на уровень качества товарной продукции. В связи с этим исследования по разработке методов оценки качества массы при смешивании для прогнозирования свойств обожженных

анодов и понимания степени влияния качества массы на качество анодов, является актуальной работой.

Автором работы, в результате проведения исследований выявлено, что выход летучих веществ из анодной массы, а также физико – механические показатели обожженных анодов зависят от количества пека, тонкого помола и температуры смешивания. Метод определения выхода летучих веществ из массы может быть использован как метод оценки качества массы. Для получения обожженных анодов с физико – механическими показателями, соответствующими требованиям потребителей, выход летучих веществ из массы должен изменяться в пределах 4...7 %.

Для подтверждения полученных результатов необходимо ввести этот показатель оценки качества массы в технологический процесс как факультативный показатель, и провести статистический анализ данных по выходу летучих веществ из массы и физико – механическим показателям обожженных анодов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕШИВАНИЯ ПЕКОКОКСОВОЙ МАССЫ НА КАЧЕСТВО АНОДОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)	13
1.1 Технологический процесс производства анодов для алюминиевых электролизеров	13
1.1.1 Сырьевые материалы для производства анодной массы и обожженных анодов	13
1.1.2 Описание технологической схемы и основных технологических операций производства обожженных анодов	20
1.1.3 Роль процесса смешивания в формировании качества обожженных анодов	25
1.2 Влияние на процессы смешивания конструкции смесильных машин ..	26
1.3 Оборудование, применяемое для смешения анодной массы	28
1.3.1 Смесители периодического действия	28
1.3.2 Смесильные установки непрерывного действия	30
1.3.3 Смеситель интенсивного действия фирмы Айрих	32
1.4 Физико-химические процессы, происходящие при смешивании	33
1.5 Влияние технологических параметров подготовки пекококсовой массы на процесс смешивания и свойств обожженных анодов	36
1.5.1 Влияние свойств нефтяного кокса и каменноугольного пека – связующего на свойства пекококсовой массы	36
1.5.2 Влияние количества пека на свойства пекококсовой массы	38
1.5.3 Влияние грансостава шихты (количество тонкого помола и его удельной поверхности) на свойства пекококсовой массы	42
1.5.4 Влияние температурных и временных параметров на свойства пекококсовой массы.....	45
1.6 Анализ методов оценки качества пекококсовой массы	48
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1 Объекты исследования	55
2.2 Методы исследования.....	61
2.2.1 Определение выхода летучих веществ в пекококсовой композиции. 61	

2.2.2	Определение кажущейся плотности спрессованных и обожженных образцов анодных блоков.....	62
2.2.3	Определение механической прочности анодных блоков	63
2.2.4	Определение удельного электрического сопротивления	65
3	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1	Исследование влияния количества пека на выход летучих веществ в анодной массе и физико-механические свойства обожженных анодов...	67
3.2	Исследование влияния количества тонкого помола в рецепте анодной массы на выход летучих веществ и физико-механические свойства обожженных анодов.....	73
3.3	Исследование влияние температуры смешивания на выход летучих веществ в анодной массе и физико-механические показатели обожженных анодов	79
4	БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	88
4.1	Основные источники и участки вредных и опасных факторов при изготовлении анодных блоков	88
4.2	Основные мероприятия, направленные на безопасное проведение работ	88
4.3	Характеристика используемых материалов	90
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	96

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники производства алюминия за последние 10 лет шло в основном по пути применения электролизеров большой мощности с обожженными анодами и верхним токоподводом. В результате увеличения единичной мощности таких электролизеров, внедрения более совершенных машин и механизмов для их обслуживания и с вводом в эксплуатацию новых промышленных серий, оснащенных электролизерами с верхним токоподводом, в алюминиевой промышленности значительно повышена производительность труда и снижена себестоимость выпускаемого алюминия.

В последние годы в странах Европы, США, Канаде и других развитых странах, производящих алюминий, завершается переход к применению предварительно обожженных анодов в электролизерах. В СНГ такая технология применяется в Таджикистане – на Государственном предприятии ГУП ТАЛКО, в России – на Саянском алюминиевом заводе и в Казахстане – на строящемся Павлодарском алюминиевом заводе. Это выгодно с точки зрения экономичности производства алюминия, так как сокращается расход анодов на 30...40 % и значительно снижаются перепады напряжения в различных элементах анодного токоподвода. При этом, что особенно важно, улучшается экологичность процесса электролиза алюминия [1].

В настоящее время определены следующие основные преимущества электролизеров с обожженными анодами перед электролизерами с непрерывными анодами аналогичной мощности:

1) более низкий удельный расход электроэнергии на производство первичного алюминия (примерно на 800...1000 кВт·ч на 1 т алюминия) вследствие значительно меньших потерь напряжения в аноде;

2) меньший расход фтористых солей вследствие более низкой интенсивности газовыделения и гидролиза;

3) отсутствие выделений в атмосферу продуктов обжига анодов – смолистых поганов;

4) возможность при наличии укрытия и системы газоотсоса и газоочистки более эффективной системы улавливания и очистки, выделяющихся в процессе электролиза вредных газов и пыли (за рубежом электролизеры с обожженными анодами, как правило, эксплуатируются без укрытия);

5) возможность значительного повышения единичной мощности электролизера без ухудшения технико-экономических показателей электролиза вследствие более благоприятного характера распределения магнитного поля и равномерных по всей площади электролизера условий удаления из-под подошвы анодов, выделяющихся при электролизе газов [2].

Обожженные аноды алюминиевых электролизеров как самообжигающиеся, так и предварительно обожженные играют важнейшую роль в технологии электролитического производства алюминия. Качество анодов зависит от целого ряда условий, начиная со свойств исходного электродного сырья (нефтяного или пекового кокса, каменноугольного пека), условий производства массы (дозирования, смешивания сырья, формование анодов, обжиг) и заканчивая состоянием технологии на самих электролизерах.

К свойствам анодов предъявляются следующие требования [3]:

- минимальное содержание примесей, загрязняющих алюминий и катализирующих реакции окисления;
- высокая электропроводность для снижения энергопотребления;
- достаточная механическая прочность, обеспечивающая целостность анода и проведение технологических операций;
- низкая реакционная способность к углекислому газу и воздуху (определяется наличием каталитических примесей), уменьшающая избыточный расход углерода.

Смешивание анодной массы сочетает в себе механические процессы образования максимальных контактных поверхностей между компонентами и физико-химические процессы взаимодействия составляющих компонентов смесей и является одной из важнейших операций в технологическом цикле производства обожженных анодов, определяющей их физико-механические и эксплуатационные свойства.

Важнейшей технологической задачей смешивания является равномерное распределение частиц углеродного наполнителя в смеси, а также равномерное распределение связующего по поверхности частиц наполнителя и заполнение пор наполнителя пеком.

В настоящее время качество процесса смешивания определяют по температуре и времени смешивания. Это не позволяет оценить качество самой массы, и степень влияния качества массы на уровень качества товарной продукции, а также корректировать процесс смешивания.

В связи с этим поиск и разработка методов оценки качества массы при смешивании для прогнозирования свойств обожженных анодов и понимания степени влияния качества массы на качество анодов, является актуальной работой.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров изготовления анодной массы на выход летучих веществ и определение возможности использования данного метода для оценки качества массы.

Задачи:

- провести исследования влияния количества пека на выход летучих веществ из анодной массы и свойства анодов;
- провести исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ из массы и свойства анодов;
- провести исследования влияния температуры смешивания на выход летучих веществ и свойства анодов;

– оценить возможность использования методики определения выхода летучих веществ, как метода контроля качества массы на технологической операции смешивания при производстве обожженных анодов.

1 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕШИВАНИЯ ПЕКОКОКСОВОЙ МАССЫ НА КАЧЕСТВО АНОДОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)

1.1 Технологический процесс производства анодов для алюминиевых электролизеров

1.1.1 Сырьевые материалы для производства анодной массы и обожженных анодов

Сырьем для производства анодной массы и обожженных анодов служат электродные каменноугольные пеки и электродные коксы (нефтяные или пековые). Выбор этих видов сырья является не случайным [4, 5].

Во-первых, они обладают низкой зольностью (менее 0,5 %), что особенно важно при электролитическом производстве алюминия, т.к. вредные металлические примеси: (Fe, Zn, Cu, Si и др.) полностью переходят в электролитический алюминий, снижая его качество.

Во-вторых, анод, образованный из этих материалов, обладает высокой электропроводностью, без чего невозможен подвод тока к зоне электрохимической реакции.

В-третьих, комбинация твердого кокса (наполнителя) и жидкого пека (связующего) позволяет формировать композиционную структуру, физико-механические свойства которой после спекания существенно превосходят как свойства кокса, так и пека по отдельности.

В-четвертых, эти материалы после термообработки обладают исключительно высокими термостойкими свойствами, достаточными для работы в химически агрессивной среде и при температуре 950...1000 °С.

Правильный выбор исходных материалов (пеков и коксов) является наиболее сложной задачей подготовки производства. Основные свойства пеков

и коксов в значительной степени зависят от того, из каких продуктов нефтепереработки или коксохимии они получены.

Исходным материалом для производства каменноугольных пеков является смола, получаемая как побочный продукт при коксовании углей с целью получения металлургических коксов [5].

Каменноугольный пек – это смесь высокомолекулярных углеводородов сложного строения, содержащих кроме углерода и водорода, гетероатомы (сера, азот, кислород). Основными структурными группами, входящими в состав пека являются: карбоиды, карбены, асфальтены и мальтены [2].

Производство пека осуществляется путем дистилляции каменноугольных смол на агрегатах различных конструкций. Основным фактором, способствующим стабилизации качества пека, являются постоянство смолы и соответствие ее требованиям [5].

Важным показателем качества пека является отгон до 360°C или содержание фракций, выкипающих при нагревании пека до 270, 270...300, 300...360 °C. Содержание в пеке низкокипящих фракций должно быть менее 1 %, т.к. его получают в изотермических условиях (при 360...380 °C). Высокое содержание низкокипящих фракций, свидетельствует о том, что процесс смолоразгонки осуществлялся с нарушением или с попаданием в пек сырых смол, низкокипящих фракций. Анодная масса из такого пека вспучивается и легко расслаивается в анодах с образованием на поверхности жидкой фазы слоя легких смол и масел.

Выход летучих веществ при коксовании пека характеризует более глубокие структурные особенности пеков, а именно степень вовлечения углерода пека в процесс формирования коксовой структуры. В пеках стандартного качества потери углерода в виде газов коксования и легкокипящих смол строго регламентируются [5].

1) Температура размягчения – одна из важнейших характеристик пека [2]. Температура размягчения пека определяет температурный режим

смешивания и прессования, но не является критерием для определения цементирующих свойств в процессе обжига [6].

2) Вязкость пека. Значение ее велико для процесса смешения, а также в процессе прессования электродных изделий. Вязкость определяет агрегатное состояние и физические свойства пека. При повышении температуры вязкость уменьшается и наблюдается переход в эластичное, а затем в вязкотекучее состояние (рисунок 1) [7].

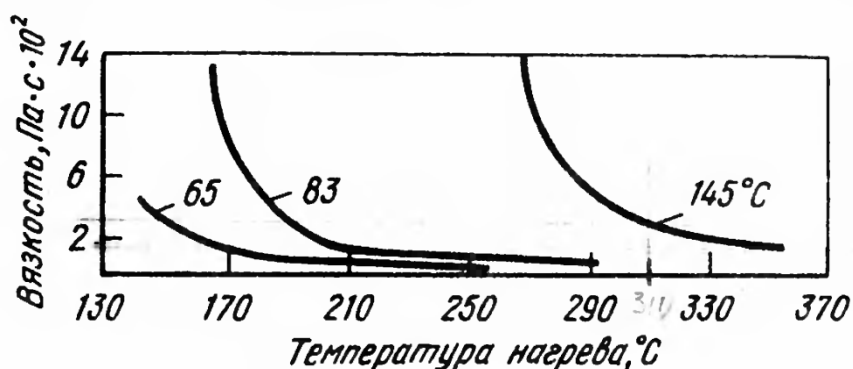


Рисунок 1 – Зависимость вязкости пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

- 3) Коксуемость или коксовый остаток после термообработки входит в технические требования на электродный пек различных зарубежных фирм.
- 4) Способность пека к спеканию материала определяется показателем спекающей способности или индексом Рога.
- 5) Смачивающая способность оценивается по краевому углу смачивания капель пека подложки при медленном подъеме температуры. Угол смачивания определяется путем фотографирования капли в процессе ее растекания.
- 6) Зольность пека важна с точки зрения наличия вредных примесей, особенно тяжелых металлов, натрия и серы. Ионы натрия являются сильным катализатором окисления обожженного анода.

7) Количество серы в пеке должно быть не более 0,3...0,4 %.

Каменноугольный пек поступает на завод в обогреваемых цистернах и после разогрева подается в емкости для хранения и далее задается в производство.

В таблице 1 представлены свойства каменноугольного пека, используемого в качестве связующего для прессования анодов.

Таблица 1 – Физико-химические свойства каменноугольного пека для производства анодов

Наименование показателя	Требования
1 Температура размягчения, °С	85...90
2 Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α – фракция), %, не менее	31
3 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 – фракция), %, не более	12
4 Выход летучих веществ, %	53...57
5 Зольность, %, не более	0,3
6 Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0
7 Вязкость, сПз при 155 °С, при 185 °С	2500...4000
	300...500
8 Коксовый остаток, %, не менее	56

Нефтяной кокс – основное сырье для производства анодов алюминиевых электролизеров. Качество кокса во многом определяет технологию, экологию и экономику производства алюминия [8].

Нефтяной кокс в нашей стране получают двумя способами [12]:

- замедленным коксованием в необогреваемых реакторах;
- на кубовых установках в горизонтальных обогреваемых реакторах.

Каждый потребитель предъявляет специфические требования к качеству кокса, что неизбежно ведет к дифференцированию промышленности. Малозольный кокс замедленного коксования применяют в качестве сырья для изготовления анодной

массы и обожженных анодов в производстве алюминия. На кубовых установках получают кокс, который используют в основном в двух направлениях – для изготовления электродов и получения графитовых конструкционных материалов.

В таблице 2 представлены данные по удельному весу использования нефтяного кокса для производства углеграфитовых изделий различного назначения.

Таблица 2 – Структура потребления нефтяного кокса [9]

Потребитель	Удельный вес, %
Производство электродов	15,6
Производство анодов и анодных масс для выплавки алюминия	50,2
Получение ферросплавов и кремния	8,8
Получение абразивов	8,0
Получение химической продукции	5,7
Прочие (экспорт)	11,7
ИТОГО	100

Нефтяной кокс получают коксованием остатков переработки сырой нефти. Полученный в результате коксования сырой кокс – химически стабильный и инертный материал, содержит 88...95 % углерода, 3...4 % водорода, 1...2 % азота, 0,58...6 % серы и 1...7 % кислорода. Для придания коксу электродных свойств его подвергают прокаливанию (кальцинации) при 1200...1300 °С в прокалочных печах. Структура прокаленного нефтяного кокса состоит из кристаллитов различных размеров и ориентации. Важным компонентом структуры являются поры, размеры и формы которых меняются в зависимости от чистоты и природы исходного сырья, технологических условий коксования и прокаливания [8].

Содержание в коксах золы, серы и примесей тяжелых металлов оказывают особое влияние на качество кокса. Содержание серы в коксе допускается не более 1,5 %. Зола нефтяного кокса состоит из: 4...24 % SiO_2 ; 8...30 % Fe_2O_3 ; 5...15 % Al_2O_3 ; 6...12 % CaO ; 3...8 % MgO ; 2...18 % Na_2O ; 0,03...0,16 % P_2O_5 ; 1...17 % V_2O_5 ; 1,5...3,0 % SO_4^{2-} .

Из-за различных свойств кокса и требований, предъявляемых к нему, коксы классифицируют по пригодности для использования в производстве анодов и анодной массы (таблица 3).

Коксы I группы относятся к материалам с анизотропной структурой, они малопригодны для анодного производства из – за физических характеристик зерна. Обожженные аноды при обжиге и эксплуатации дают отрицательный результат.

Коксы II группы полностью пригодны для анодного производства, хотя внутри этой группы можно выделить материалы с более высокими и более низкими характеристиками в зависимости от выбора сырья для коксования и параметров работы. Содержание серы около 1,5 %.

Коксы III группы являются хорошим сырьем для производства анодной массы самообжигающихся анодов, но для производства предварительно обожженных анодов средних и больших размеров их не применяют.

Коксы IV также не пригодны для анодного производства. Из-за высокой пиролизованности каменноугольных смол, нефтяных пиролизных остатков коэффициент термического расширения (КТР) коксов очень высок, это приводит к разрыву связей на границе кокс из связующего – кокс наполнителя и к многократному росту осыпаемости анода [5].

Таблица 3 – Классификация коксов

Показатель	Группа кокса			
	I	II	III	IV
Сырье для коксования	Тяжелые остатки парафинистых нефтей, дистиллятные продукты и их крекинг – остатки	Вакуум-остатки тяжелых нефтей, высокоасфальтеновые продукты и их крекинг - остатки	Каменноугольные высокотемпературные пеки с нормальной и низкой степенью пиролизованности	Высокопиролизованные каменноугольные пеки и нефтяные остатки
Пикнометрическая плотность г/см ³	2,10...2,13	2,08...2,10	2,03...2,05	2,00...2,02 (пеков) 2,04...2,06 (нефтян.)
УЭС, мкОм·м	520...580	530...605	515...570	550...630
КТР, °С	≤ 2,5	3,0...5,2	5,0...6,0	5,8...7,4
Рекомендации по использованию	Не рекомендуется для анодных масс и обожженных анодов	Рекомендуется для анодной массы и самообжигающихся анодов и обожженных анодов	Рекомендуется для анодной массы самообжигающихся анодов и обожженных анодов	Не рекомендуется для анодной массы и обожженных анодов

В таблице 4 представлены требования к нефтяным коксам для производства анодов, используемым на ОАО «ЧЭЗ».

Таблица 4 – Требования к физико-химическим свойствам нефтяных прокаленных коксов для производства анодов алюминиевых электролизеров

Показатели	Новоуфимский	Волгоградский	Пермский
Массовая доля общей влаги, % – не более	0,5	0,5	0,5
Действительная плотность, г/см ³ – не менее	2,08	2,05	2,05
Массовая доля серы, % – не более	1,8	1,8	3,5
Зольность, % – не более	0,3	0,2	0,3
Массовая доля железа, % – не более	0,03	0,03	0,04
Массовая доля кремния, % – не более	0,03	0,03	0,04
Массовая доля ванадия, % – не более	0,016	0,016	0,032
Массовая доля натрия, %, не более	0,010	0,012	0,02
Массовая доля кальция, % не более	0,025	0,025	0,025
Массовая доля никеля, %, не более	0,02	0,011	0,02

1.1.2 Описание технологической схемы и основных технологических операций производства обожженных анодов

Современное электродное производство на алюминиевых заводах представляет собой самостоятельное производство с разветвленной транспортно – технологической схемой и автоматизированной системой управления технологическими процессами [5].

На рисунке 2 представлена транспортно – технологическая схема производства анодной массы для самообжигающихся анодов с системой непрерывного дозирования исходного сырья и смешения исходной массы.

Сырой кокс поступает на склад и по транспортной системе 2 – 4 подается на первичное дробление к валковой зубчатой дробилке 5. Через систему питания 6 – 8 кокс подается в прокалочный агрегат 9, 10 и далее прокаленный кокс поступает в бункер запаса 16.

На участке молотковая дробилка 19 – грохот 18 производится I стадия дробления и отсева прокаленного кокса, а на участке валковая дробилка 20 – грохот – II стадия. Полученные фракции кокса поступают в бункера запаса 21. Фракция – 1 мм через питатель 4 направляется в мельницу 27 для размола. После системы аэросепарации 28 – 32 пыль направляется в сортовой бункер. Затем происходит дозировка сортовых фракций с помощью весовых автоматических дозаторов 22, которые собираются конвейером 23 и направляются в порошковый подогреватель 24 и далее в смеситель 25.

Пек поступает на предприятие в жидком или твердом виде, проходит подготовку на складе пека 33 – 36 и насосом 37 закачивается в расходный бачок пека 38. Дозатором 22 и пековым насосом 37 пек также подается в смеситель 25. Через орошаемый водой конвейер 26 и систему транспорта охлажденные брикеты анодной массы поступают на склад готовой продукции.

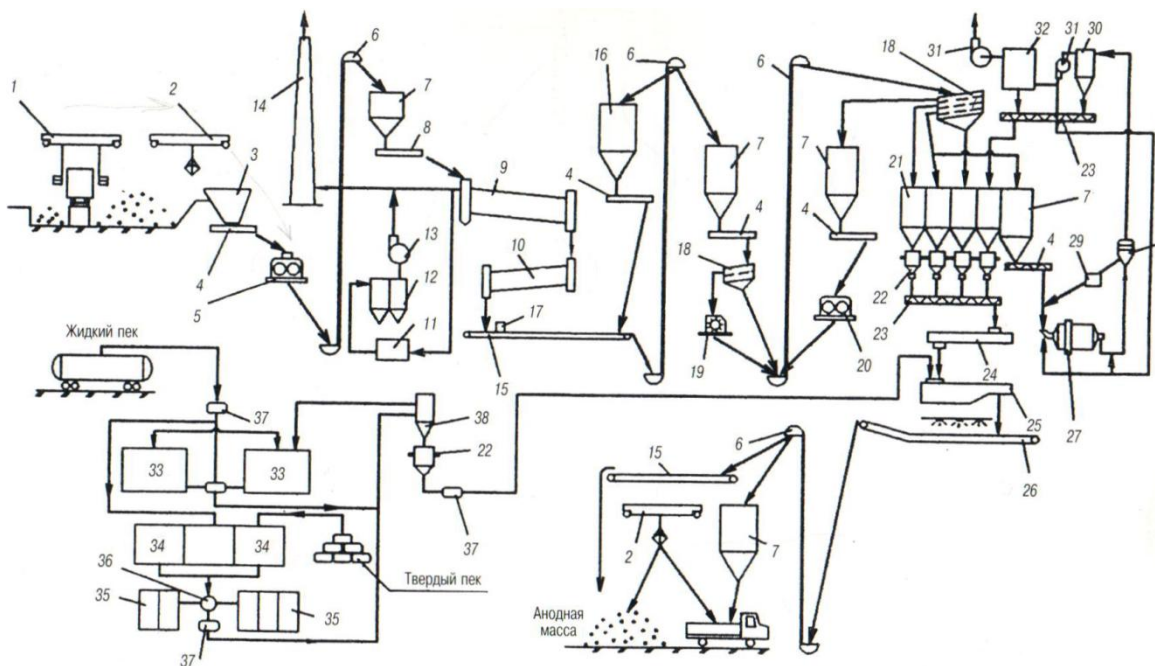


Рисунок 2 – Транспортно – технологическая схема производства анодной массы при непрерывном смешении:

- 1 – кран мостовой специальный; 2 – кран грейферный; 3 – воронка; 4 – питатель; 5 – дробилка; 6 – элеватор; 7 – бункер; 8 – дозатор; 9 – печь прокалочная; 10 – холодильник; 11 – котел – утилизатор; 12 – батарейный циклон; 13 – дымосос; 14 – дымовая труба; 15 – конвейер ленточный; 16 – бункер запаса прокаленного кокса; 17 – весоизмеритель; 18 – грохот; 19 – дробилка молотковая; 20 – дробилка валковая; 21 – сортовой бункер; 22 – дозатор весовой; 23 – конвейер винтовой; 24 – подогреватель кокса; 25 – смеситель; 26 – конвейер охлаждения массы; 27 – шаровая мельница; 28 – сепаратор динамический; 29 – измеритель потока; 30 – циклон; 31 – вентилятор; 32 – рукавный фильтр; 33 – резервуар; 34 – пекоприемник; 35 – пекоплавитель; 36 – фильтр; 37 – насосный агрегат; 38 – расходный бачок пека

На рисунке 3 представлена технологическая схема производства анодной массы для формования «зеленых» анодов.

Помимо прокаленного кокса, в производство вводятся отходы обожженных анодов (огарки). Огарки и кокс через грохот 3 проходят I стадию

рассева и проходят дробление в конусной дробилке 4. По системе транспорта 5 весь материал направляется на II стадию дробления и рассева с подачей сортовых фракций в бункера 9. Затем материал поступает в подогреватель 19 и смеситель 20. Пек через расходный бачок 18 и дозатор 10 также поступает в смеситель.

При производстве «зеленых» анодов и анодной массы образуется некоторое количество брака. Этот материал предварительно дробится на фракцию менее 20...25 мм и весовым дозатором 2 подается в смеситель 20, минуя подогреватель порошков 19.

Горячая анодная масса через транспортно – дозирочную систему 8, 1, 6 направляется на виброформовочную машину 21, где формируются «зеленые» аноды. В туннеле 22 они охлаждаются водой и поступают на склад «зеленых» анодов 23, 24. Со склада «зеленые» аноды по конвейеру 26 направляются в печи обжига 25. Обожженные аноды после чистки от коксовой засыпки направляются на склад готовой продукции, где штабелируются по партиям и подвергаются техническому анализу.

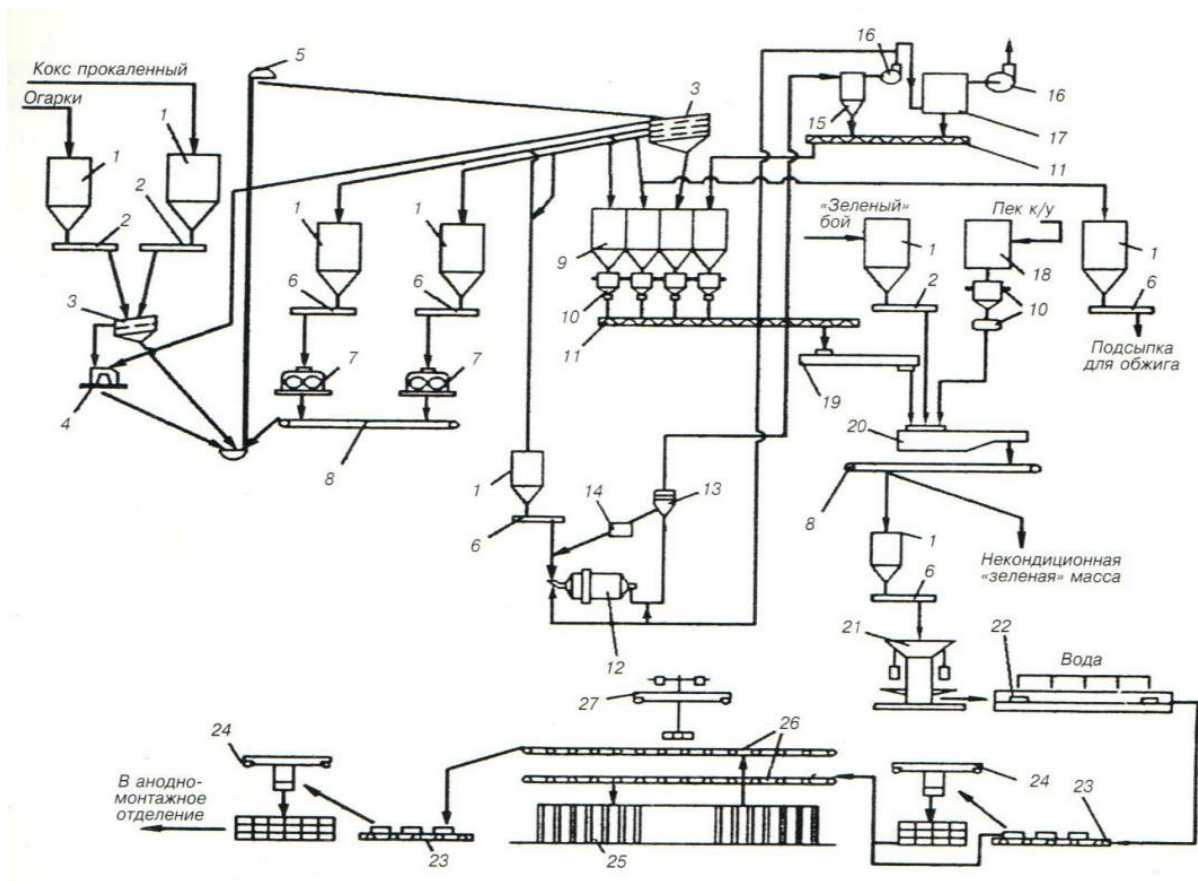


Рисунок 3 – Транспортно – технологическая схема производства обожженных анодов:

1 – бункер; 2 – дозатор весовой; 3 – грохот; 4 – дробилка конусная; 5 – элеватор ленточный; 6 – питатель; 7 – дробилка валковая; 8 – конвейер ленточный; 9 – бункер сортовой; 10 – дозатор весовой на тензодатчиках; 11 – конвейер винтовой; 12 – мельница шаровая; 13 – сепаратор динамический; 14 – измеритель потока; 15 – циклон; 16 – вентилятор; 17 – фильтр рукавный; 18 – бак для пека; 19 – подогреватель коксовой шихты; 20 – смеситель непрерывного действия; 21 – виброформовочная установка; 22 – туннель; 23 – конвейер роликовый; 24 – кран-штабелер; 25 – печь обжиговая; 26 – конвейер лонжеронный; 27 – кран специальный для обслуживания обжиговой печи

1.1.3 Роль процесса смешивания в формировании качества обожженных анодов

Смешивание – процесс в результате, которого первоначально находящиеся раздельно компоненты после равномерного распределения каждого из них в смешиваемом объеме материала образуют однородную смесь [10].

Приготовление однородных по составу композиций из твердых материалов, находящихся в зернистом или порошкообразном состояниях, их смешивание является широко используемым процессом. Во многих случаях от его исхода зависит качество готового продукта.

Операция смешивания имеет целью приготовить однородную массу из компонентов, заданных рецептурой [6].

Смешивание порошков зависит от ряда условий. Одни из них действуют постоянно, и оказывают постоянное влияние на качество смешивания, другие вызывают переменное, случайное воздействие на распределение свойств в смешиваемых объемах.

К числу постоянно действующих относятся следующие факторы:

- а) конструкция смесителя;
- б) скорость перемещения частичек при смешивании;
- в) соотношение между содержанием компонентов в смеси;
- г) степень заполнения смесителя шихтой;
- д) плотности компонентов смеси и смешиваемой композиции;
- е) величина внутреннего коэффициента трения между частичками смеси;
- ж) соотношение плотностей отдельных компонентов;
- з) гранулометрический состав смешиваемых порошков.

Переменные факторы смешивания:

- а) форма частичек смешиваемых порошков;
- б) колебания в гранулометрическом составе;

в) происходящие во время смешивания агрегирование и истирание частичек;

г) различные отклонения в свойствах, поступающих на смешивание порошков.

Процесс смешения электродных масс можно разделить на две стадии: на первой происходит механическое перемешивание (гомогенизации) фракций кокса, на второй протекают сложные физико-химические процессы взаимодействия связующего с коксом – наполнителем. Для того чтобы связующие вещества выполняли свое назначение, они должны не только равномерно распределяться по объему смеси, но и смачивать зерна коксовой шихты [2].

Смачивание – адгезионное явление, обусловленное силами молекулярного притяжения, действующими на поверхности раздела твердой и жидкой фазы.

Каменноугольный пек и смола принадлежат к малополярным веществам. Поэтому они хорошо смачивают малополярные поверхности (уголь, графит) и значительно хуже смачивают полярные вещества (минеральные порошки) [6]. После смачивания коксовых частиц происходит, избирательная адсорбция составных частей пека на поверхности коксовых частиц. Наиболее легко адсорбируются тяжелые коллоидные составляющие связующих, меньше всего адсорбируются легкие углеводородные вещества. Кроме того частицы пека проникают в поры коксовых зерен. Примерно 5...15 % пека, вводимого в шихту, расходуется на заполнение пор кокса [2].

При анализе процессов смешивания кокса и пека большое значение имеет выбор характеристик, определяющих качество смешивания.

1.2 Влияние на процессы смешивания конструкции смесильных машин

Конструкция смесильной машины влияет на качество смешивания, определяя характер и скорость движения отдельных частиц и групп частиц смешиваемых компонентов.

Смесильные машины по конструктивным особенностям можно разделить на 2 группы. В первой группе смешивание компонентов массы основано на перемешивании частиц смеси механическим путем (лопастями, шнеками). Во второй группе машин движение перемешиваемых частиц массы происходит под действием собственного веса или каких-либо других сил, прилагаемых индивидуально к каждой частице. От способа приложения сил к смешиваемым частицам зависят как физико-химические процессы, происходящие при смешивании, так и качество смешивания [13].

Необходимо четко понимать, что только конструкция смесителя, без учета других факторов, может не оказывать влияние на качество смешивания. Например, при смешивании фракций нефтяного кокса с различным грансоставом наблюдается резко выраженная сегрегация частиц. Более крупные и тяжелые частицы под действием собственного веса перемещаются в нижнюю часть смесителя. В этом случае для улучшения качества смешивания применяется технология последовательности загрузки фракций в смесильную машину: вначале загружаются в смеситель более мелкие фракции (тонкий помол) и затем более крупные фракции.

При проведении экспериментальных исследований влияния конструкции смесителей (с зетобразными лопастями и с эксцентриковой осью) на качество смешивания углеродистых порошков, автор работы [13] для анализа процесса использовал показатель удельного электросопротивления образцов, изготовленных из массы и среднеквадратичное отклонение этого показателя. Полученные результаты показали, что перемешивание углеродистых порошков в смесителях с эксцентриковой осью позволяет получить более равномерное смешивание.

1.3 Оборудование, применяемое для смешения анодной массы

Смесительные машины в зависимости от принципа действия бывают:

- периодического действия;
- непрерывного действия.

Для малотоннажного производства применяют смесители периодического действия, которые имеют много преимуществ:

- Не требуют установки порошковых подогревателей шихты, которые очень дорогие и сложные в обслуживании;
- Могут работать по гибкому производственному графику, наращивая или снижая среднечасовую производительность;
- Качество анодной массы на таких смесителях более высокое за счет длительного и интенсивного перемешивания.

Для крупнотоннажного производства (10...20 т/ч и более) мощность машин периодического действия недостаточно, тогда применяют смесители непрерывного действия.

1.3.1 Смесители периодического действия

Материал попадает в рабочую камеру через верхний люк (рисунок 4) и смешивается лопастями, вращающимися навстречу друг другу.

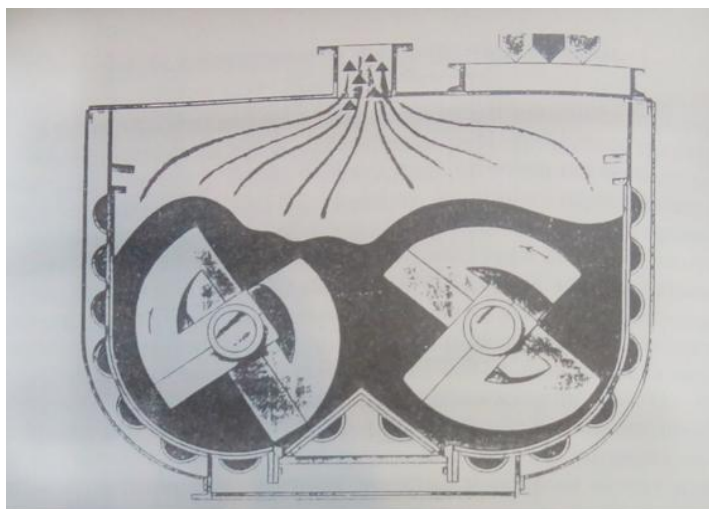


Рисунок 4 – Принцип работы смесителя периодического действия

Камера состоит из двух полуцилиндров, разделенных по средней линии съемным литым гребнем. За счет встречного вращения лопастей происходят два смешивающих воздействия: вминания за счет обжатия слоя массы о стенку седловины лопастью и деление потока массы кромкой седловины из-за встречного движения лопастей. Часть массы переходит в соседний полуцилиндр и подхватывается лопастью. Так происходит процесс гомогенизации делением.

Обогрев смесильной камеры осуществляется горячим теплоносителем от котельной или паром с давлением 1,4 МПа и с температурой 150...180 °С. С целью достижения равномерной теплопередачи система миксера разделена на несколько секций. Выравнивание потоков через эти секции регулируется посредством вентиляей.

Для предотвращения износа корпуса смесителя в результате абразивного воздействия коксовой шихты внутренняя поверхность боковых и торцевых стенок корпуса закрывается броней из марганцевой стали.

Для интенсификации теплообмена внутри смесителя пространство между стенкой корпуса и стальными футеровочными листами заполняется теплопроводящей цементной массой, имеющей высокий коэффициент теплопроводности.

Готовая масса разгружается через донное отверстие в корпусе камеры смешения, закрываемое заслонкой, которая перемещается вдоль корпуса по специальным направляющим и приводится в движение гидроприводом.

Две σ – образные лопасти миксера изготовлены из специальной стали и вращаются во встречном направлении с разной скоростью. От размеров, геометрии лопастей, угла разворота винта, образующего крылья лопастей, длины крыльев и ширины захвата зависит интенсивность перемешивания.

Силовая передача к смесильным лопастям обеспечивается с помощью двух отдельных приводов, работающих с различной скоростью и имеющих разную мощность, но одинаковый крутящий момент. Привод смесителя соединяется с концами смесильных валов с помощью эластичных муфт [5].

1.3.2 Смесильные установки непрерывного действия

В смесителе непрерывного действия (рисунок 5) замешивание осуществляется за счет червеобразного движения, при котором вал попеременно движется взад – вперед.

При непрерывном смешении осуществляется постоянная подача компонентов шихты и пека в загрузочное отверстие и постоянная выгрузка электродной массы. Такой способ имеет преимущества перед периодическим как процесс установившийся. Его более удобно автоматизировать и механизировать. Кроме того, улучшается использование мощности привода, которая во время работы остается практически неизменной. Параметры смеси по мере продвижения от загрузочного устройства к разгрузочному существенно изменяются, но в каждой точке по продольной оси находится смесь с характерными свойствами.

Смесительная машина состоит из кожуха, смесительного шнека, привода и опорного устройства. Кожух смесителя выполнен в виде разъемного (из 2 – х половин) цилиндра с рубашкой для обогрева. Загрузочный конец смесителя в верхней части имеет приемную воронку для компонентов шихты, а в нижней части – выпускное отверстие.

Смеситель приводится в действие от электропривода через специальный редуктор, синхронно обеспечивающий как вращательное, так и горизонтальное возвратно – поступательное движение шнека. Машина может работать как с жидким, так и с твердым пеком. Иногда рекомендуется устанавливать последовательно второй смеситель [2]:

- если используется твердый пек, первая машина используется как плавитель и смеситель, вторая – для гарантии должного качества;
- если используются малые смесители, второй может использоваться для достижения требуемой производительности или желательной температуры массы.

Водяные пары и возгоны пека, выделяющиеся из массы, при выходе из смесителя улавливаются колпаком и очищаются. Очистительная установка состоит из колпака, трубопровода и специального вентилятора с двигателем. Кожух, шнек и разгрузочное сопло смесительной машины обогреваются органическим теплоносителем, нагреваемым до 200...300 °С с помощью газа, мазута или электричества. Теплоноситель должен иметь хорошие теплофизические характеристики и высокую жидкотекучесть.

Котельная высокоорганического теплоносителя (ВОТ) для нагрева органического теплоносителя включает котел, комплексную установку с горелками, систему управления для подачи топлива, а также подогреватель воздуха и циркуляционные насосы.

Смесители требуют постоянной скорости питания и стабильного грансостава, чтобы получить хорошую массу.

Преимущества непрерывного смесителя:

- эффективное и качественное смешивание;
- малое время пребывания (высокая производительность);
- гибкое смешивание (возможность менять или адаптировать параметры);
- непрерывный поток массы на стадию формования.

Недостатки непрерывного смесителя:

- высокий расход энергии;
- большие затраты (особенно связанные с износом вала и зубьев корпуса)

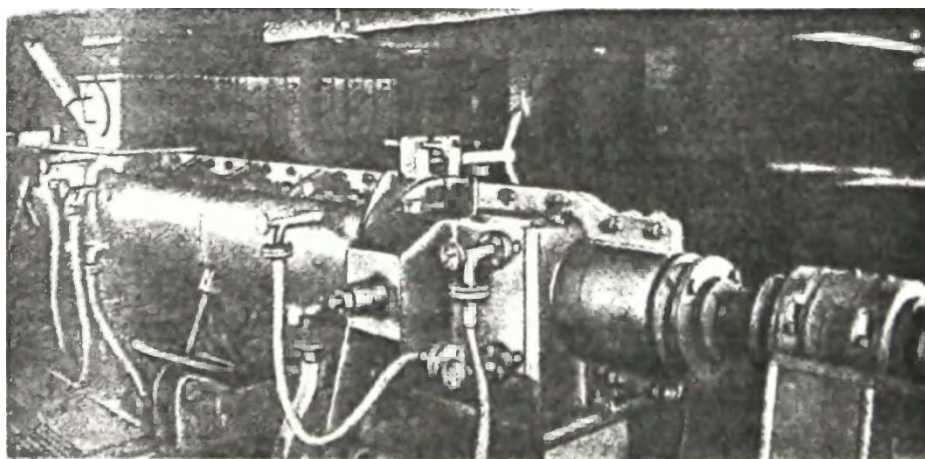


Рисунок 5 – Общий вид смесителя непрерывного действия фирмы «Бусс»

1.3.3 Смеситель интенсивного действия фирмы Айрих

В настоящее время при производстве анодных масс, электродов и других видов углеграфитовых материалов используются новые смесители интенсивного действия фирмы Айрих с компьютерным управлением (рисунок 6). В таких смесителях перемешивание массы осуществляется за счет относительно медленно вращающегося днища смесителя, которое непрерывно передает смешиваемый материал к высокоскоростной мешалке, имеющей специальную конфигурацию лопастей. Лопасти вращаются в направлении противоположном движению днища смесителя. Это приводит к формированию встречных потоков массы. Интенсивное смешивание в этих смесителях позволяет снизить количество связующего в массе, а следовательно, уменьшить количество летучих веществ при обжиге, что приводит к увеличению плотности и прочности обожженных анодов.

Такие смесители являются частью комплекса оборудования по смешиванию, оснащенного дозировочным оборудованием, подогревателями шихты и пека. Охлаждение массы в таких смесителях осуществляется путем впрыскивания тонкораспыленной воды.

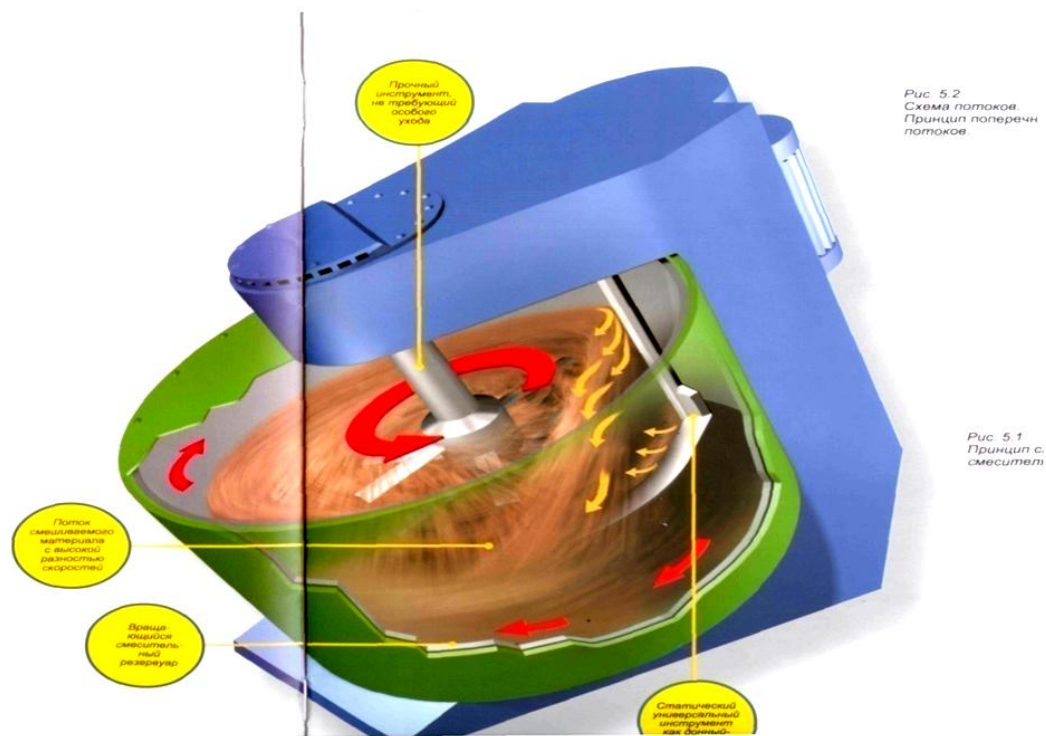


Рисунок 6 – Интенсивный смеситель фирмы Айрих

1.4 Физико-химические процессы, происходящие при смешивании

Смешивание пекококсовой массы сопровождается сложными физико-химическими процессами. На начальной стадии смешения массы проявляется адгезионное взаимодействие компонентов и гомогенизация системы [2,4,5].

Адгезия – возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение. Весь комплекс адгезионных явлений – результат проявления молекулярного взаимодействия от слабых Ван-дер-Ваальсовых сил до водородных связей химической природы, действующими на поверхности раздела твердой и жидкой фазы. Оно подчинено правилам химического подобия и полярности. Каменноугольный пек и смола принадлежат к малополярным веществам. Поэтому они хорошо смачивают малополярные поверхности, например уголь, графит и значительно хуже смачивают полярные вещества: минеральные порошки.

Важнейшей термодинамической характеристикой адгезии в пекококсовой композиции является смачиваемость адгезивом (пек) субстрата и поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Явления адгезионного взаимодействия относят к относительно низкотемпературным процессам. Образующиеся при этом связи характеризуются небольшой энергией взаимодействия: $\sim 4,2$ кДж/моль для Ван-дер-Вальсовых сил, $21 \dots 42$ кДж/моль для водородных связей. Также образование химических связей в реакциях смешивания адгезив – субстрата имеет энергию взаимодействия в $15 \dots 20$ раз выше и возможны в процессе спекания электрода. Только этот тип реакций приводит к формированию структуры композита.

В процессе смешивания, после смачивания твердых углеродистых частиц происходит адсорбция составных частей связующего на поверхности частиц. Наиболее легко адсорбируются тяжелые коллоидные части связующих. Меньше всего адсорбируются легкие углеводородные вещества. Наблюдается избирательная адсорбция составных частей каменноугольного пека и смолы. Эта избирательная адсорбция прослеживается при помощи люминесцентного анализа. Если к раствору пека в хлороформе постепенно прибавлять порошок тонкоизмельченного кокса и определять цвет люминесценции этого раствора, то можно обнаружить, что сначала исчезают коричневые тона свечения, обусловленные асфальтенами. Затем цвет люминесценции пекового раствора изменяется – прибавляются голубые и фиолетовые оттенки. Это говорит о том, что из раствора селективно сорбируются наиболее тяжеломолекулярные вещества. Резкая избирательная адсорбция наблюдается только для тех порошковых материалов, которые хорошо связываются каменноугольным пеком и смолой [6].

Максимальная пропитка коксовой шихты пеком также является важнейшей задачей смешения. Наиболее благоприятным протеканием этого процесса было бы самопроизвольное поступление пека в поры частиц кокса.

Процесс пропитки продолжителен (около 4 часов и более). Процесс можно ускорить при снижении краевого угла смачивания с 80 до 10° .

Поры $\leq 0,4$ мм заполняются пеком за счет капиллярных сил полностью (с учетом максимального размера зерна 12 мм). В тупиковых порах действие

капиллярных сил будет тормозиться из-за противодействия, создаваемого в самой поре.

Многие авторы проводили исследования по влиянию условий смешивания кокса и пека на физико-химическое состояние формирующейся прослойки связующего, характеризующейся распределением по ее толщине степени адсорбционного уплотнения и структурирования молекулярных компонентов. Состояние этой прослойки связующего зависит от условий смешивания и оказывает существенное влияние на характер и глубину процессов, протекающих при дальнейшей термообработке коксопечковых композиций, а также на уровень физико-механических показателей углеродных материалов [18, 19, 20].

В результате исследований установлено, что при снижении температуры смешивания до 100 °С, а также с повышением скорости смешивания происходит накопление тяжелых высокомолекулярных компонентов пека преимущественно на поверхности раздела кокс – пек и удаление этих компонентов из прилегающих к поверхности косовых частиц зон [19, 20]. В результате такой дифференциации компонентов пековой прослойки интенсифицируются процессы уплотнения и структурирования с понижением температуры смешивания со 130 °С до 100 °С (низкотемпературный механизм формирования пековой прослойки при смешивании) и повышении температуры смешивания со 130 °С до 190 °С (высокотемпературный механизм формирования пековой прослойки при смешивании). Увеличение скорости смешивания при различных температурах, приводит к увеличению выхода коксового остатка из пека и соответственно к росту механической прочности обожженных заготовок на основе этих масс. Таким образом, оптимизация технологических параметров смешивания кокса и пека позволяет повысить уровень качества углеродных изделий.

В исследованиях авторов [21, 22, 23, 24] показано, что при смешивании дисперсных углеродных наполнителей с расплавленным пеком – связующим

помимо чисто механического распределения пека на поверхности зерен имеют место физико-химические процессы, такие как капиллярные явления впитывания подвижных компонентов пека в поры частиц наполнителя, дистилляция легко летучих составляющих пека, окисление части реакционноспособных молекул пека кислородом воздуха, перераспределение компонентов прослойки связующего в результате образования адсорбционно-уплотненного слоя и перестройки надмолекулярной структуры. Образующаяся при смешивании пекоуглеродная композиция представляет собой не механическую смесь исходных компонентов с определенной степенью гомогенности, а физико-химическую систему, образованную в результате взаимодействия компонентов в процессе смешивания. Физико-химические параметры этой системы зависят от условий смешивания (температуры, времени, интенсивности и характера механических воздействий), состава композиции и определяют формирование структурно-реологических характеристик массы и характер термохимических превращений на стадиях термической обработки, а, следовательно, и свойства углеродных материалов.

1.5 Влияние технологических параметров подготовки пекококсовой массы на процесс смешивания и свойств обожженных анодов

1.5.1 Влияние свойств нефтяного кокса и каменноугольного пека – связующего на свойства пекококсовой массы

Качество подготовки нефтяного кокса и каменноугольного пека, а также технология термообработки оказывают огромное влияние на свойства анодной массы.

Чем глубже степень отгона легких фракций в остатках, тем выше содержание в них асфальтенов и, соответственно, выше насыпная плотность кокса и содержание примесей металлов в золе.

Температура нагрева сырья и температура коксования влияют на пористость, насыпную плотность, прочность зерен и гранулометрический состав.

Содержание в коксах золы и серы должно быть минимальным, т.к. химические элементы, из которых состоит зола, при электролизе переходят в массу и ухудшают ее качество, а сера окисляется до сернистого ангидрида, который взаимодействует с металлическими конструкциями электролизера. Образующаяся окалина попадает в расплав, загрязняя алюминий железом. Кроме того, сера накапливается в растворах газоочистки (при «мокроем» способе очистки газов) и требуется дополнительный расход содового раствора для вывода сульфатов из процесса.

Также повышенное содержание примеси оксида натрия резко повышает окисляемость и осыпаемость анодной массы. Известно, что натрий является катализатором реакции горения углерода. Большое содержание данного металла приводит к повышенному расходу анодов, что увеличивает себестоимость алюминия. Кокс с меньшим значением коэффициента упругого расширения ($K_{y.p}$) и большим коэффициентом релаксации ($K_{рел}$) обладает лучшими прессовыми характеристиками. Чем выше способность материала к релаксации (пластичность), тем он лучше уплотняется без разрушения частиц при наложении давления. В то же время, чем больше упругое расширение кокса, тем в большей степени спрессованный материал стремится вернуться в исходное состояние после снятия нагрузки. Понятно, что с повышением $K_{y.p}$ кокса увеличивается вероятность расслоения образца и образования трещин.

Важнейшей технологической характеристикой пека является его вязкость. Значение ее велико не только для процесса смешения масс, но и с точки зрения поведения в жидкой фазе анодов или при виброформовании «зеленых» анодов. Вязкость связующего вещества определяет температуру, при которой масса может быть обработана [5].

Исследованиями по изучению влияния свойств и грансостава кокса на изменение температуры размягчения массы при разном времени смешивания установлено, что температура размягчения массы повышается до определенного времени смешивания и далее стабилизируется. Уменьшение крупности частиц кокса приводит к росту температуры размягчения массы, а использование коксов с различной действительной плотностью приводит к росту температуры размягчения с уменьшением действительной плотности [17]. Коксы различной природы при одинаковом времени смешивания по-разному влияют на температуру размягчения массы при смешивании. При смешивании каменноугольного кокса с пеком увеличение температуры размягчения меньше, чем при смешивании нефтяного пека, что свидетельствует о более глубоком взаимодействии нефтяного кокса с пеком при смешивании. Температура прокаливания кокса также влияет на свойства массы при смешивании. Чем меньше температура прокаливания кокса (следовательно, выше выход летучих веществ из кокса), тем значительнее повышение температуры размягчения массы при увеличении времени смешивания.

1.5.2 Влияние количества пека на свойства пекококсовой массы

Задачей пека является связывание частиц твердой фазы, чтобы получить качественный анод. Это достигается при хорошей смачиваемости и смазке частиц кокса и при заполнении пеком его пор. Пек должен покрывать твердые частицы во время смешивания и обеспечивать спрессованному обожженному анодному блоку сохранение его формы. Оптимизация постоянства содержания пека очень важна для поведения анода в электролизере.

Избыток пека приводит:

- к расплыванию анода;
- к избыточной усадке;
- к деформации ниппельных отверстий;
- к образованию трещин (из-за выделения летучих);

- к прилипанию материала упаковки на стадии обжига.

Недостаток пека приводит к избыточной пористости и поэтому анод 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 (определяемой смешиванием и формованием).

Связующее должно обеспечивать:

- хорошую смачиваемость поверхности твердой фазы, чтобы покрыть частицы, внедриться в поры и связать анод. Поры на границах оказывают очень большое влияние на такое свойство анода, как прочность на изгиб, вследствие разделения им фаз;

- малую потерю веса при спекании и малую пористость, связанную с удалением летучих веществ, чтобы получить максимальный коксовый остаток;

- хорошее и одинаковое качество, включающее высокие физические и механические свойства;

- хорошую сопротивляемость к окислению воздухом и углекислым газом во время электролиза.

Объемное соотношение массы и «заполнительной» фазы (связующего) существенно определяют структуру и свойства всей пекококсовой массы. При введении связующего происходит раздвижка частиц наполнителя и образование межзерновой прослойки. Раздвижка начинается после того,

как объем введенного связующего превысит объем открытых пор и пустот в каркасе наполнителя.

При содержании связующего 31,1 %, наиболее типичной толщиной прослойки является 20...40 мкм. Для анодной массы, применяемой при формировании «зеленых» анодов и имеющих содержание связующего в пределах 14...16 %, толщина прослоек будет примерно в 2 раза меньше. После различных исследований влияния количества пека на качество обожженных анодов в качестве оптимального содержания связующего было принято значение 16...17 %, при этом содержание обожженных возвратов составило 18 %. В последние годы предприятия с лучшими образцами смесильно-прессового и дозировочного оборудования, освоили составы анодной массы с содержанием связующего 13,5...14,5 %. При этом были получены результаты лучшего качества «зеленых» и обожженных анодов [5,11].

На рисунке 7 представлены графики, показывающие, как изменяется качество анодов, в зависимости от количества пека.

Формуемость массы при прочих равных условиях улучшается с увеличением в ней количества связующего независимо от его вида, важно чтобы прессование проводилось при соответствующей температуре. Поэтому минимальное количество связующего в массе определяется способом и условием формования.

Прочность спекания повышается с увеличением содержания связующего в массе, но при большом количестве связующего она начинает уменьшаться. С увеличением количества связующего возрастает усадка изделий во время обжига.

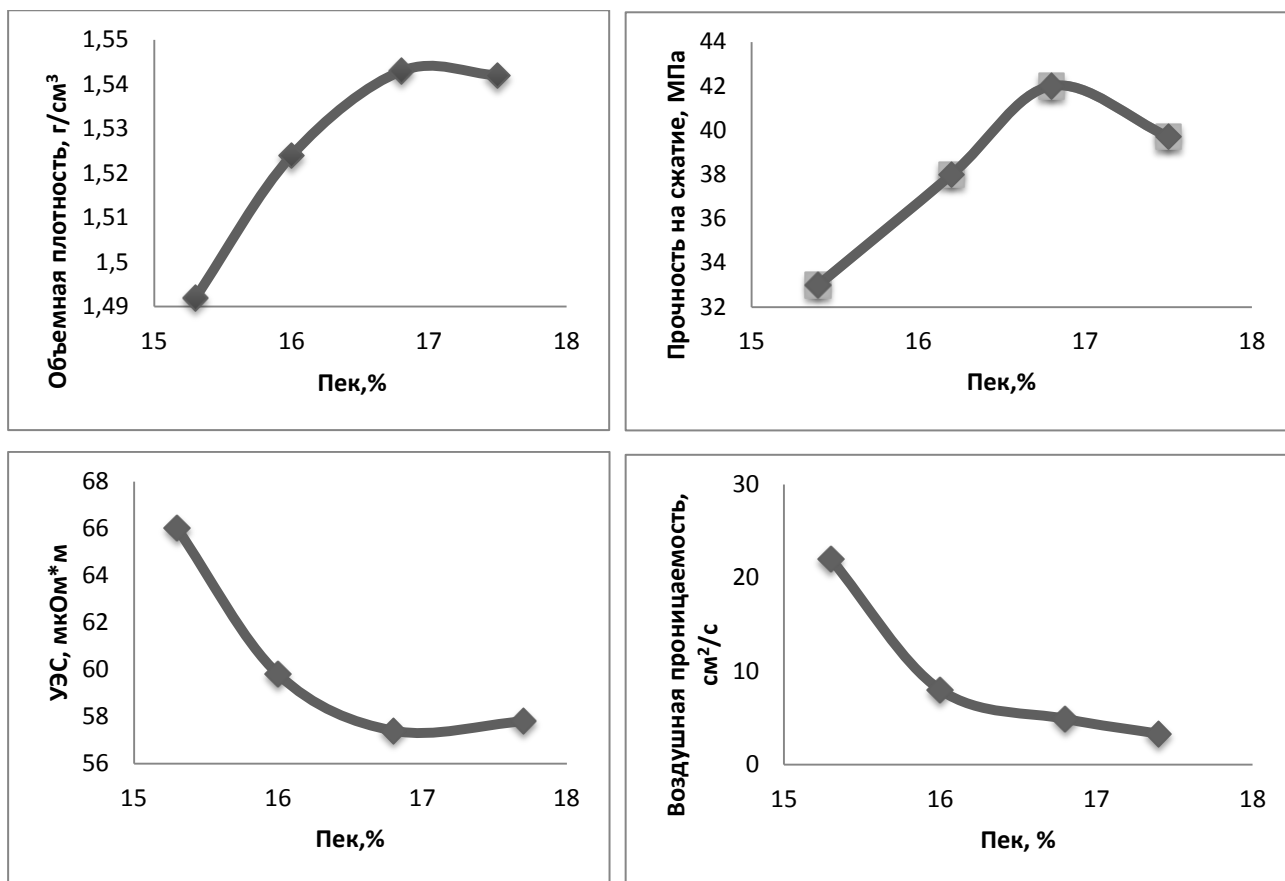


Рисунок 7 – Дозировка пека и качество обожженного анода

Чем больше степень дисперсности сыпучих материалов, тем большее количество связующих требуется для придания им хорошей прессуемости и достаточной прочности спекания. В таблице 5 указаны примерные количества связующего для различных видов изделий, применяемых на практике.

Таблица 5 – Количество связующих для различных видов изделий

Изделия	Размер зерна сыпучих материалов, мм	% связующего в смеси
Электроды графитированные диаметром, мм:		
50	0,3	28,5
65	0,6	27,4
100	–	25,8
200 и более	–	23,2

Изделия	Размер зерна сыпучих материалов, мм	% связующего в смеси
Пластина графитированная	0,6	22,1
Аноды	3	19,3...20,4
Массы набивные: для производства карбида кальция	15...3	21,2
для производства алюминия	3	24,2
для печных подов	3	19,1

1.5.3 Влияние грансостава шихты (количество тонкого помола и его удельной поверхности) на свойства пекоксковой массы

Электродные изделия изготавливают из сыпучих материалов со специально подобранным гранулометрическим составом, в который входят и крупные и мелкие фракции. Выбор оптимального грансостава влияет на качество готового продукта, а также на эксплуатационные характеристики.

Установлено, что при высокой асимметрии грансостава кокса используется многоступенчатое смешивание. С увеличением дисперсности состава смешиваемых компонентов уменьшается время, необходимое для смешивания.

При составлении анодной массы применяются следующие фракции шихты [5]:

1) Грубая фракция. Максимальный размер зерна такой фракции составляет 6...8 мм. Существует правило: чем больше геометрические размеры анода, тем больше требуется размер зерна максимальной крупности. Но фракции крупнее 8 мм затрудняет перестановку штырей на электролизерах с верхним токоподводом. Также многочисленные исследования говорят о том, что увеличение размера зерна крупной фракции способствует усадке анода, препятствует снижению усадки анода, препятствуют образованию макро- и микротрещин, уменьшает образование угольной пены и удельный расход

углерода. Для обожженных анодов размер зерна крупной фракции, применяемый в промышленности, составляет 12...15 мм. Дальнейшему увеличению зерен препятствует рост закрытой пористости крупного зерна и возможное снижение объемной плотности анода. Следует учитывать, что крупные зерна обуславливают неоднородность изделий, что недопустимо по техническим требованиям.

2) Средние фракции. При большом содержании этой фракции в шихте существенно возрастает селективность окисления анода. Для максимальной упаковки большого количества средних зерен не требуется.

3) Мелкая фракция (пылевая). При содержании в шихте 45...50 % пыли наблюдается минимальный выход угольной пены и наименьший расход анода при электролизе.

По рисунку 8 видно, что при увеличении содержания пылевой фракции (– 0,05 мм) пористость образцов снижается, а механическая прочность возрастает по зависимостям близким к линейным, разрушаемость массы снижается до минимума при 50...60 % класса -0,05 мм и далее резко возрастает.

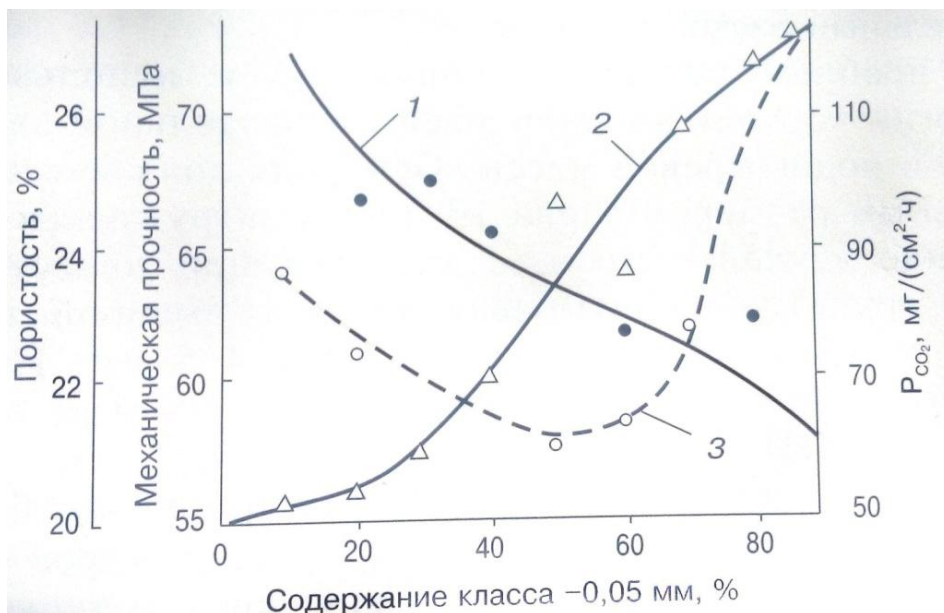


Рисунок 8 – Влияние содержания класса -0,05 мм во фракции кокса – 0,08 мм на свойства обожженного электрода:

1 – пористость, 2 – механическая прочность; 3 – разрушаемость в атмосфере CO₂

Именно пылевая фракция используется для заполнения оставшегося пространства, она компенсирует все дефекты укладки зерен наполнителя.

Также необходимо учитывать, что зерна кокса обладают пористостью. Открытые поры имеют выход к поверхности. При смешении шихты эти поры заполняются более мелкими зернами, на что требуется дополнительное количество материала средних и тонких фракций.

На рисунке 9 показано влияние удельной поверхности тонкого помола на свойства анодной массы, по рисунку видно, что благоприятная удельная поверхность находится в интервале 4500...5500 $\text{см}^2/\text{г}$. При этих значениях удельной поверхности уменьшается пористость, УЭС, а прочность и разрушаемость в атмосфере CO_2 увеличиваются [2].

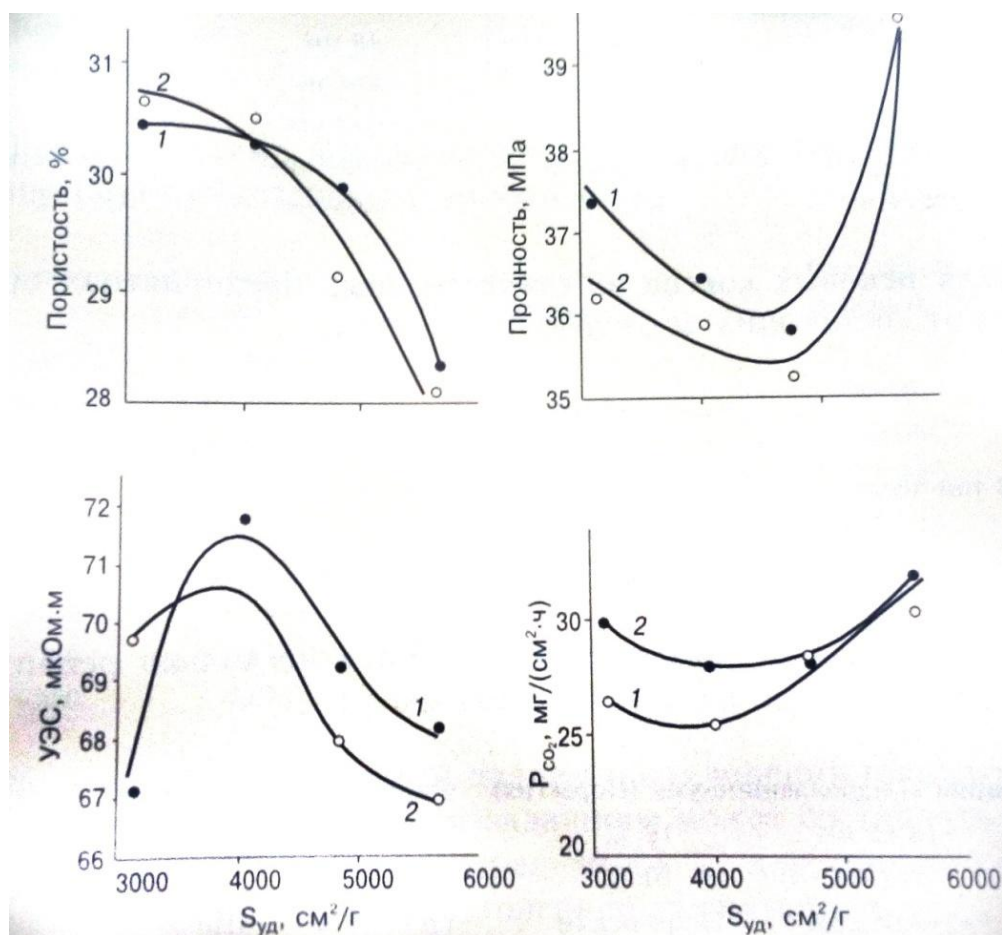


Рисунок 9 – Влияние удельной поверхности тонкого помола на свойства анодной массы:

1 – 30 %; 2 – 33 %

1.5.4 Влияние температурных и временных параметров на свойства пекококсовой массы

Исследование влияния времени смешивания сухих компонентов на качество массы показали, что продолжительность перемешивания сухих компонентов не определяет однозначно качество смешивания [13,14]. Нормальное распределение частиц кокса в массе достигается за относительно короткое время. Дальнейшее изменение свойств массы определяется не только временем, но и в значительно большей степени такими факторами как конструкция смесителя, соотношение компонентов массы и различие их удельного веса. Так, например, исследование влияния времени перемешивания на свойства меднографитовых смесей показало, что стабильные свойства смеси достигаются уже через 1...2 минуты смешивания. Для графитосажевых и коксосажевых смесей стабильные свойства массы достигаются только через 8 часов смешивания.

Тепло в анодную массу подводится на двух этапах: при предварительном нагреве и смешивании.

Для нагрева более крупных частиц требуется больше времени, чем для мелких частиц за счет отношения площади поверхности к объему. Это важно, если для увеличения температуры массы до температуры смешивания используются смесители. Площадь поверхности удельного теплопереноса меньше в случае крупных смесителей в сравнении с малыми устройствами. Т.е. значимость температуры нагревания возрастает по мере уменьшения способности к теплопереносу. Производительность смесителя или нагревательного устройства может влиять на возможность достижения заданной температуры. Для шнековых нагревателей высокая скорость вращения может снизить температуру нагрева кокса, поскольку высота коксового слоя может быть существенно ниже высоты полого шнека. Низкая скорость вращения также снижает температуру кокса, т.к. материал, находящийся выше полого шнека уже не нагревается.

Жидкий пек застынет на поверхности кокса, если температура кокса будет, ниже температуры размягчения пека, а если температура кокса намного выше температуры жидкого пека произойдет ненужный выброс летучих веществ. Смешивание с твердым пеком требует существенно более длительного времени для достаточного расплавления пека и обеспечения его однородного распределения. Анодная масса, обрабатываемая при высоких температурах в течение длительного времени, «высохнет», если летучие не будут абсорбироваться в массу. Сухая масса отрицательно влияет на качество анода.

Иногда в промышленности применяют повышение температуры пека для компенсации низкой температуры предварительного нагрева кокса. При этом температура массы увеличивается всего лишь на 1...2 °С при повышении температуры пека на каждые 10 °С.

Таблица 6 – Влияние температуры смешивания на качество анодов (прессованные аноды)

Параметр	Единицы измерения	Обычная температура смешивания	Высокая температура смешивания
Температура смешивания	°С	166	180
Кажущаяся плотность обожженного анода	кг/дм ³	1,541	1,557
Газопроницаемость	nPm	1,07	0,84
Прочность на изгиб	МПа	9,2	8,1
Прочность на сжатие	МПа	42,6	40,5

На основе данных взятых из [11], представлены таблицы о влиянии различных температур предварительного нагрева и смешивания в шнеке предварительного нагрева на качество анодов. Результаты представлены в таблицах 6, 7.

Таблица 7 – Влияние температуры смешивания на качество анодов (аноды, приготовленные вибропрессованием)

Параметр	Единицы измерения	Обычная температура смешивания	Высокая температура смешивания
Температура смешивания	°С	175	180
Температура предварительного нагрева	°С	155	165
Кажущаяся плотность обожженного анода	кг/дм ³	1,571	1,587
Газопроницаемость	nPm	0,70	0,60
Прочность на изгиб	МПа	11,9	11,3
Прочность на сжатие	МПа	49	30

По данным таблицы следует, что качество анода в целом повышается при увеличении конечной температуры анодной массы, уменьшается прочность на изгиб. Кажущаяся плотность обожженного анода, возрастает при более высоких температурах смешивания. Повышение качества анода при увеличении температуры предположительно происходит за счет снижения вязкости анодной массы. Обычно вязкость снижается при увеличении температуры в пределах текучести (т.е. ниже температуры испарения). При снижении вязкости анодная масса начинает перемещаться более свободно, связующее адсорбируется на поверхность твердой фракции, за счет чего достигается более однородное заполнение и однородная структура массы. Эффективность энергии смешивания обратно пропорциональна вязкости анодной массы.

При чрезмерном нагреве частиц кокса, качество анодов ухудшается, это связано с выделением летучих веществ из пека.

Температура предварительного нагрева оказывает прямое влияние на температуру смешивания, следовательно, и на качество анода. Точная степень

влияния на качество анода зависит от оборудования, на котором осуществляют предварительный нагрев и смешивание [5,11].

1.6 Анализ методов оценки качества пекококсовой массы

Для оценки качества процесса смешения пекококсовой массы одним из важных показателей служит степень гомогенизации смешиваемой массы. Гомогенизированная масса должна иметь одинаковый компонентный и зерновой составы. Поэтому мерой оценки работы смесителя служит стандартное отклонение состава пробы, отобранной после определенного момента смешивания, или степень смешения, выражающая отношение действительного компонента смеси к теоретическому стандартному отклонению идеально смешанной смеси. В качестве критерия качества смешения получил распространение коэффициент неоднородности V_c :

$$V_c = \frac{100S}{\bar{m}} = \frac{100}{\bar{m}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{m})^2}{n-1}} \%,$$

где S – среднее квадратичное отклонение;

\bar{m} – среднее арифметическое содержание контролируемого компонента во всех пробах;

n – число проб;

x_i – значение случайной величины x в i – м опыте.

Другим индикатором смешения является толщина пековой прослойки между зёрнами кокса. Для определения этого показателя исследуют шлифы анодной массы под микроскопом при увеличении $\times 170$ и строят кривые распределения. С увеличением производительности смесительных машин толщина пековых прослоек в массе становится более равномерной, уменьшается средняя толщина прослоек, это говорит об интенсивном перемешивании

материала и пропитке частиц кокса. При повышении дозировки связующего действие противоположное.

В качестве показателя качества смешения используют коэффициент стабильности текучести ΔK_T :

$$\Delta K_T = K_T - K_{TT},$$

где K_T – текучесть образца анодной массы;

K_{TT} – текучесть того же образца после термостатирования при 200 °С в течение 2 ч.

Показатель стабильности текучести ΔK_T имеет высокую чувствительность к условиям смешения массы, степени пропитки материала и завершения процессов адгезии. При $\Delta K_T = 0,1 \div 0,2$ качество смешения оценивают как удовлетворительное, более высокие значения ΔK_T означают повышенную жидкотекучесть массы в начальный период после загрузки в аноды и благоприятные условия для расслаивания в жидкой фазе.

Расслаивание жидкой фазы серьезное нарушение самообжигающегося анода, поэтому избыток в анодной массе связующего или недостаточное качество смешения опасны для технологии анодов.

Для оценки степени седиментационной устойчивости массы вычисляют средневзвешенные диаметры частиц D_B и D_H кокса в верхней и нижней зонах исследованных образцов.

$$P_c = \frac{(D_H - D_B)}{D_H} \cdot 100\%$$

По этой формуле определяют степень седиментации зерен наполнителя в процессе термостатирования, и может рассматриваться как мера седиментационной устойчивости.

Однородность является обязательным требованием к качеству массы. Из-за плохого промеса на поверхности анода появляются дефекты структуры, с крупнозернистой непропрессованной структурой, зон с формациями сухих агрегатов, всевозможных трещин [5].

При смешивании электродных или анодных масс в промышленных условиях качество смешивания определяют по данным диаграмм потребления мощности электродвигателем смесильных машин. Диаграммы показывают возрастание мощности после загрузки порошков и связующих материалов. В процессе смешивания после разогрева массы и распределения связующего устанавливается минимум потребления мощности. Время его достижения, как считает Е.Ф.Чалых [15] следует считать достаточным для окончания смешивания.

Другим методом для оценки качества массы при смешивании может служить распределение пластичности в отдельных пробах смешиваемого материала. Пластичность проб можно определить различными способами, например, по давлению при их истечении через отверстие, по величине предельного напряжения сдвига и т.д. Фиалков А.С. проводил исследования процесса смешивания с определением пластичности массы по величине предельного напряжения сдвига [16].

Исследование влияния времени смешивания углеродистых порошков со связующим в двухлопастной смесильной машине на распределение пластических свойств показало, что уменьшение времени смешивания приводит к росту разброса значений пластичности массы.

С увеличением содержания количества связующего в массе на кривой зависимости предельного напряжения сдвига и удельного электросопротивления от количества пека наблюдается 2 максимума при 40 % и 55 % связующего

и одного минимума при 50 % связующего. Исследованиями установлено, что максимум предельного напряжения сдвига совпадает с наибольшей прочностью структуры композита.

Авторы Багров Г.Н. и Конева К.М. в своих исследованиях по изучению взаимодействия пека с нефтяным коксом при смешивании для оценки качества массы использовали метод определения температуры размягчения по «Кольцу и шару». Исследованиями установлено: чем больше продолжительность смешивания, тем выше температура размягчения массы. Однако этот показатель зависит не только от времени смешивания, но и от свойств коксов и пеков, грансостава кокса [17], поэтому для использования метода определения температуры размягчения массы для оценки ее качества необходимо провести соответствующие исследования. Кроме того, метод определения температуры размягчения разработан для оценки качества пека и применение его для оценки качества массы не позволяет получить достоверные результаты.

В производственной практике, основными технологическими показателями для оценки процесса смешения являются температура и время. Оптимальная температура смешения зависит от свойств пека и кокса, причем наибольшее влияние на температуру смешивания оказывают температура размягчения связующего, его вязкостные и поверхностные свойства. Температура размягчения связующего должна быть на 50...70 °С выше температуры размягчения пека. Продолжительность смешения определяется как свойствами смешиваемых материалов, так и применяемым способом смешения. Например, чем мельче смешиваемые компоненты и выше температура размягчения пека, тем больше требуется времени на смешение. Увеличение количества связующего позволяет сократить время процесса. При периодическом смешении полное время нахождения материала в смесителе составляет 40...60 минут, из которых 10...15 минут затрачивается на смешение коксовой шихты и 30...40 минут – на смешение кокса с пеком.

Таким образом, одним из узких мест технологии электродного производства остается отсутствие объективного контроля качества смешиваемой массы. Это не позволяет оценить степень ее гомогенизации, физико-химические параметры состояния прослойки связующего на основании которых можно было бы прогнозировать ее поведение при формировании анодных блоков и уровень качества товарной продукции, а также корректировать процесс смешивания.

Выводы по разделу один

1 Основными сырьевыми материалами в технологии производства обожженных анодов являются нефтяные и пековые коксы, а также каменноугольный пек. Свойства коксов и пеков, зависят от способов их получения, и оказывают большое влияние на качество массы при смешивании и свойства анодов.

2 Технология производства обожженных анодов состоит из нескольких технологических операций. Операция смешивания кокса и пека является одной из важнейших, т.к. однородность массы влияет на качество полученных обожженных анодов.

3 Для смешения пекококсовой массы используют различные виды смесителей, конструкция которых влияет на качество смешивания, определяя характер и скорость движения отдельных частиц и групп частиц смешиваемых компонентов.

4 В промышленной практике отечественных заводов в основном используются смесители с Z – образными лопастями типа Анод – 4. В зарубежной практике используются интенсивные смесители Айриха, обеспечивающие более высокое качество смешиваемой массы и анодов.

5 Основными физико-химическими процессами, происходящими при смешивании, являются адгезионное взаимодействие компонентов, гомогенизация, адсорбция частей связующего на поверхности частиц и пропитка пор наполнителя пеком.

6 Анализ литературных данных показал, что технологические параметры подготовки массы оказывают большое влияние на свойства обожженных анодов:

– при одинаковом времени смешивания применение коксов различной природы, с разной степенью прокаливания приводит к изменению свойств массы и анодов;

– избыток связующего приводит к отрицательным явлениям: к расплыванию анода, избыточной усадке, образованию трещин, но и недостаток связующего приводит негативным последствиям и анод обладает избыточной пористостью и имеет плохие механические свойства, малую кажущуюся плотность, низкую сопротивляемость к окислению.

– увеличение удельной поверхности тонкого помола при неизменном количестве связующего также приводит к росту пористости, снижению плотности и прочности обожженных анодов;

7 В литературе приводятся сведения по влиянию температуры и времени смешивания на качество анодов. Одни авторы утверждают, что чем выше температура смешивания и больше время смешивания, тем выше качество анода, другие говорят об ухудшении качества анода с ростом температуры смешивания из – за выделения летучих из пека. В то же время температура смешивания массы ограничена и зависит от свойств теплоносителя, применяемого для обогрева смесителя. Время смешивания также ограничено т.к. определяет производительность.

8 Анализ литературных данных, а также анализ действующих технологических процессов производства углеродной продукции показал, что для оценки качества массы в отечественной технологии используются опосредованные параметры температура и время смешивания. Это не позволяет достоверно оценить качество массы.

9 Есть сведения по использованию для оценки качества массы подовых виброформованных блоков метода определения выхода летучих веществ

из катодной массы, при этом пределы изменения выхода летучих веществ, для получения качественных подовых блоков, составляет 10...12 %.

10 В литературе нет данных по исследованиям оценки качества массы путем определения выхода летучих веществ. Учитывая вышеизложенное проведение исследований по влиянию технологических параметров изготовления анодных блоков на выход летучих веществ с целью использования данного метода в промышленной технологии является актуальным.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются: смесь нефтяных коксов Волгоградского и Пермского НПЗ, взятых в соотношении 2:1, каменноугольный пек Магнитогорского МК и анодная масса на их основе, а также обожженные аноды алюминиевых электролизеров.

В таблице 8 представлены требования, предъявляемые к физико-химическим характеристикам нефтяного кокса, для производства обожженных анодов алюминиевых электролизеров.

Таблица 8 – Требования к прокаленным Волгоградскому и Пермскому нефтяным коксам

Показатели	Требования Волгоградский, Пермский	Фактические значения смеси ВПЗ+ПНОС (2:1)
Массовая доля общей влаги, % – не более	0,5	0,1
Действительная плотность, г/см ³ – не менее	2,05	2,075
Массовая доля серы, % – не более	1,8...3,5	2,05
Зольность, % – не более	0,2...0,3	0,162
Массовая доля железа, % – не более	0,03...0,4	0,035
Массовая доля кремния, % – не более	0,03...0,4	0,012
Массовая доля ванадия, % – не более	0,016...0,32	0,029
Массовая доля натрия, %, не более	0,012...0,2	0,016
Массовая доля кальция, % не более	0,025	0,020
Массовая доля никеля, %, не более	0,011...0,02	0,018

В таблице 9 представлены требования, предъявляемые к физико-химическим свойствам и фактические значения каменноугольного пека

Магнитогорского МК, применяемого в качестве связующего для производства обожженных анодов.

Таблица 9 – Требования и фактические свойства каменноугольного пека Магнитогорского МК

Наименование показателя	Требования	Фактические значения	Метод испытания
1 Температура размягчения, °С	85...90	88...91	ГОСТ 9950
2 Нерастворимые в толуоле (α – фракция), %, не менее	31	31...35	ГОСТ 7847 или ГОСТ 28357
3 Нерастворимые в хинолине (α_1 – фракция), %, не более	12	6...9	ГОСТ 10200 или ГОСТ 28572 п. 4.4
4 Выход летучих веществ, %	53...57	53...57	ГОСТ 9951
5 Зольность, %, не более	0,3	0,1...0,2	ГОСТ 7846
7 Вязкость, сПз, при 155 ⁰ С	2500...4000	3162...3569	Вискозиметр Брукфильда
при 185 ⁰ С	300...500	331...420	
8 Коксовый остаток, %, не менее	56	56...59	ISO 6998:1997 (E)

Для проведения исследований по влиянию количества связующего, количества тонкого помола нефтяного кокса и температуры смешивания на выход летучих веществ в анодной массе, в лабораторных условиях были подготовлены образцы анодной массы. При изготовлении образцов анодной массы исходный гранулометрический состав шихты соответствовал рабочему рецепту анодной массы, используемому в промышленных условиях ОАО «Челябинского электродного завода» (Таблица 10).

Таблица 10 – Рецепт изготовления обожженных анодов на ОАО «ЧЭЗ»

Сортовые фракции	№ бункера	Контрольный грансостав фракций			Рецепт	
					%	кг
-10+6 мм	1,8	<u>+10</u> н/б 5	<u>-10+6</u> н/м 90	22	355	
-6+2,2 мм	4,7	<u>+6</u> н/б 5	<u>-6+2</u> н/м 90	16	260	
-2,2+1 мм	3,6	<u>+2</u> н/б 7	<u>-2+1</u> н/м 90	17	275	
-1+0 мм	2,5	<u>+1</u> н/б 10	<u>-0,16+0</u> факт	<u>-0,071</u> факт	15	245
-0,071+0 мм	12,15,16	<u>-0,071</u> 72±3	<u>-0,5</u> факт	30	490	
Пек				14,5	275±5	
Масса замеса					1900	

При проведении исследований по влиянию количества связующего в массе на выход летучих веществ, для подготовки образцов массы в количестве 100 г, в лабораторных условиях смешивали фракции нефтяного кокса по промышленному рецепту и каменноугольного пека марки В, изменяя количество пека в диапазоне от 13 % до 17 %, как представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Рецепты лабораторных образцов массы для определения влияния количества пека в массе на выход летучих веществ

Наименование фракции	Изменение количества пека					
	13 %	14 %	14,5%	15 %	16 %	17 %
фр.-10+6 мм (г)	19,14	18,92	18,81	18,7	18,48	18,26
фр.-6+2,2мм (г)	13,92	13,76	13,68	13,6	13,44	13,28
фр.-2,2+1мм (г)	14,79	14,62	14,535	14,45	14,28	14,11
фр.-1+0мм (г)	13,05	12,9	12,825	12,75	12,6	12,45
фр.-0,071+0мм (г)	26,1	25,8	25,65	25,5	25,2	24,9
Пек (г)	13	14	14,5	15	16	17

Окончание таблицы 11

Наименование фракции	Изменение количества пека					
	13 %	14 %	14,5%	15 %	16 %	17 %
Вес подготовленной пробы (г)	100	100	100	100	100	100

При проведении исследований по влиянию количества тонкого помола в массе на выход летучих веществ, для подготовки образцов массы в количестве 100 г, в лабораторных условиях смешивали фракции нефтяного кокса по промышленному рецепту и каменноугольного пека марки В в количестве 14,5 %, изменяя количество тонкого помола в диапазоне от 28 % до 33 %, как представлено в таблице 12.

Таблица 12 – Рецепты лабораторных образцов массы для определения влияния количества тонкого помола в массе на выход летучих веществ

Наименование фракции	Изменение количества тонкого помола при пеке 14,5 %					
	28 %	29 %	30 %	31 %	32 %	33 %
фр.-10+6 мм (г)	18,81	24,795	18,81	18,81	18,81	18,81
фр.-6+2,2мм (г)	13,68	13,68	13,68	13,68	13,68	13,68
фр.-2,2+1мм (г)	14,535	14,535	14,535	14,535	14,535	14,535
фр.-1+0мм (г)	14,535	13,68	12,825	11,97	11,115	10,26
фр.-0,071+0мм (г)	23,94	24,795	25,65	26,505	27,36	28,215
Пек (г)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Вес подготовленной пробы (г)	100	100	100	100	100	100

При проведении исследований по влиянию температуры смешивания массы на выход летучих веществ, для подготовки образцов массы в количестве 100 г, в лабораторных условиях смешивали фракции нефтяного кокса по промышленному рецепту и каменноугольного пека марки В в количестве

14,5 %, изменяя температуру смешивания массы в диапазоне 155...195 °С, как представлено в таблице 13.

Таблица 13 – Определение влияния температуры смешивания на выход летучих веществ

Наименование фракции	Температура смешивания, °С				
	155	165	175	185	195
фр.-10+6 мм (г)	22	22	22	22	22
фр.-6+2,2мм (г)	16	16	16	16	16
фр.-2,2+1мм (г)	17	17	17	17	17
фр.-1+0мм (г)	15	15	15	15	15
фр.-0,071+0мм (г)	30	30	30	30	30
Пек (г)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Вес пробы (г)	100	100	100	100	100

После смешения сортовых фракций нефтяного кокса, каждую пробу массы по таблицам 11, 12 нагревали в течение 1 часа при температуре 175 °С, пробы массы по таблице 13 нагревали до 155 °С, 165 °С, 175 °С, 185 °С, 195 °С.

После охлаждения, масса была раздроблена, просеяна через сито 0,5 мм для подготовки пробы. Из полученной фракции -0,5 мм были отобраны 2 навески весом 3,0 г для определения выхода летучих веществ из массы.

Кроме проведения исследований в лабораторных условиях, в промышленных условиях были изготовлены опытные обожженные аноды по рецептам с изменением количества связующего, как и для лабораторных моделей в диапазоне 13...17 %, количества тонкого помола в диапазоне 28...33 % и с изменением температуры смешивания в диапазоне 155...195 °С для основного рецепта производства анодов с содержанием пека 14,5 % и количеством тонкого помола 30 %. Для каждого количества связующего и тонкого помола, а также для каждой температуры смешивания было изготовлено по 2 анода. Общее количество опытных анодных блоков составило 34 анода.

При проведении смешивания нефтяного кокса и пека были отобраны пробы массы для определения содержания выхода летучих веществ.

Опытные «зеленые» аноды были обожжены в промышленной обжиговой печи в одной камере №2 печи обжига №6. После обжига аноды были забракованы на соответствие требованиям потребителей по геометрическим размерам и внешнему виду и от каждого анода отобраны пробы в виде цилиндров для определения плотности, механической прочности, УЭС.

В таблице 14 представлены требования, предъявляемые к физико-механическим показателям обожженных анодов.

Таблица 14 – Физико-механические показатели обожженных анодов

Наименование показателя	Требования «IRALKO»		Требования ОАО «Азералюминий»		Требования ОАО «УАЗ-СУАЛ»	
	Ед.изм.	Значение	Ед.изм.	Значение	Ед.изм.	Значение
Действительная плотность	г/см ³	Не менее 2,05	г/см ³	min 2,05	г/см ³	min 2,04
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54...1,60	г/см ³	min 1,54	г/см ³	min 1,56
Механическая плотность на сжатие	МПа	36...45	МПа	min 40	МПа	320...450
Модуль Юнга	ГПа	3,5...5,5		-		-
Прочность на изгиб	МПа	8...14		-		-
УЭС	мкОм·м	50...55	мкОм·м	max 55	мкОм·м	max 58
Коэффициент линейного расширения	1/К	(3,5...5,0)* 10 ⁻⁶	1/К	max 4,0*10 ⁻⁶		-
Теплопроводность	Вт/(м·К)	3,0...4,5		-		-
Зола	%	Макс. 0,5	%	Макс. 0,5	%	Макс. 0,6

Основными физико-механическими показателями, определяющими эксплуатационную стойкость анодов, являются: содержание зольных примесей

(чем меньше золы, тем более высокая чистота алюминия), удельное электросопротивление (анод является проводником тока), механическая прочность, плотность, высокая стойкость к окислению.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение выхода летучих веществ в пекококсовой композиции

Данная методика применяется для определения содержания летучих веществ в массе с пределом определения $\geq 0,2$ %.

Из подготовленной пробы массы отбираются 2 навески весом 3,0 г и помещаются в тигли. Навески в тиглях закрытые крышкой предварительно взвешиваются и помещаются в муфельную печь, где обжигаются при температуре 900 ± 10 °С в течение 15 минут. Обожженные навески в тиглях вытаскивают и помещают в сушильный аппарат, где охлаждают около 30 минут, затем взвешивают и по формуле (1) вычисляют объем содержания летучих веществ W (%):

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса фарфорового тигля, его крышки и испытательного образца до обжига (г);

m_2 – масса фарфорового тигля, его крышки и остатков после обжиг (г);

m_0 – масса испытательного образца.

2.2.2 Определение кажущейся плотности спрессованных и обожженных образцов анодных блоков

Определение кажущейся плотности заключается в определении отношения массы образца к его объему.

Для определения массы образцы взвешивают с точностью до 0,01 г. Для вычисления объема, образцы кубической формы измеряют в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В каждом направлении осуществляют 3 измерения по углам расположенным по диагонали и в середине каждой пары граней. Для образцов цилиндрической формы измеряют высоту и диаметр в трех точках. Для образцов прямоугольной формы осуществляют по 3 замера для каждой пары граней и 3 замера по длине образцов.

По произведенным замерам на каждой грани образцов находят среднеарифметическое значение.

Объем образцов вычисляют по формулам:

1) Для образцов кубической формы

$$V = a \cdot b \cdot p,$$

2) Для образцов прямоугольной формы

$$V = a \cdot b \cdot l,$$

3) Для образцов цилиндрической формы

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{4} = D^2 \cdot 0,785 \cdot H,$$

где $\frac{\pi}{4} = 0,785$;

a, b, l – размеры граней образца, см;

l – длина образца, см;
H – высота образца, см;
D – диаметр образца, см.

Объем вычисляют с точностью до 0,01 см³.

Кажущуюся плотность образца D_k (г/см³) вычисляют по формуле:

$$D_k = \frac{P}{V},$$

где P – масса образца, г;

V – объем образца, см³.

При определении D_k в г/см³, значение D_k рассчитывают до третьего знака с последующим округлением до второго знака. Величина кажущейся плотности в кг/м³ рассчитывается путем умножения D_k в г/см³ на 1000.

За окончательный результат определения принимают среднее арифметическое значение всех произведенных измерений.

Погрешность метода измерения ± 2 %.

2.2.3 Определение механической прочности анодных блоков

Определение механической прочности заключается в приложении к образцу сжимающей нагрузки при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением максимальной нагрузки, выдерживаемой образцом и определении предела прочности, как частного от деления ее на площадь поперечного сечения образца.

Определение предела прочности на сжатие проводится на образцах диаметром $60 \pm 0,4$ мм, высотой $30 \pm 0,4$ мм. Грани образцов должны быть изготовлены без сколов, трещин.

Обмер образцов производят микрометром или штангенциркулем с помощью угольника и щупа. Для вычисления площади измеряют диаметр в 3-х точках.

Площадь поперечного сечения S , см^2 , вычисляют по формуле

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4},$$

т.к. $\frac{\pi}{4} = 0,785$, то формулу можно записать в упрощенном виде

$$S = 0,785 \cdot D^2,$$

где D – среднее арифметическое значение диаметра образца

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$) вычисляют по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S} \cdot 0,098, \quad (\sigma_{сж} = \frac{P}{S})$$

где P – разрушающая нагрузка, кгс ;

S – площадь поперечного сечения.

Вычисление $\sigma_{сж}$ в МПа проводят с точностью до второго знака после запятой с последующим округлением до первого знака.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение из всех произведенных определений. Максимальная относительная погрешность определения $\sigma_{сж}$ не более 3 %.

2.2.4 Определение удельного электрического сопротивления

Определение удельного электрического сопротивления заключается в пропускании постоянного тока (i) силой 1 А через образец и измерении на части его длины падения напряжения (V), значение которого пропорционально удельному электросопротивлению.

Для вычисления площади поперечного сечения образцов цилиндрической формы осуществляют измерение диаметра в 3-х точках, для образцов прямоугольной формы проводят три измерения по углам, расположенным по диагонали и в центре каждой пары граней, с погрешностью не более 0,05 мм. Длину образца измеряют в двух точках, по замерам находят среднее арифметическое значение.

Площадь поперечного сечения S , мм², вычисляют по формулам:

$$S_{\text{для образцов прямоугольной формы}} = a \cdot b;$$

$$S_{\text{для образцов цилиндрической формы}} = \frac{\pi D^2}{4}, \text{ т.к. } \frac{\pi}{4} = 0,785, \text{ то формулу можно}$$

представить в упрощенном виде:

$$S_{\text{для образцов цилиндрической формы}} = D^2 \cdot 0,785;$$

где a , b – размеры граней образца, мм;

D – диаметр образца, мм.

Расчет ведут с точностью до целого числа.

Коэффициент K определяют по формуле:

$$K = \frac{S}{l} \cdot 10^{-3},$$

где S – площадь поперечного сечения образца в мм^2 ;

l – расстояние между потенциалосъемными зондами, мм.

Значению коэффициента соответствуют четыре цифры после запятой.

Затем значение K вводят в прибор, после чего образец устанавливают между токоподводами, вращая штурвал против часовой стрелки. После измерений на табло выводится значение УЭС с точностью до второго десятичного знака.

Выводы по разделу два

В этом разделе были рассмотрены объекты исследования, к которым относятся смесь нефтяных коксов Волгоградского и Пермского НПЗ, взятых в соотношении 2:1, каменноугольный пек Магнитогорского МК, требования, предъявляемые к ним. Представлены рецепты изготовления обожженных анодов на ОАО «ЧЭЗ», рецепты лабораторных образцов массы для определения влияния количества пека, количества тонкого помола в массе и температуры смешивания на выход летучих веществ. Также представлены методы исследования, которые применялись в данной работе.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смешивание является сложным процессом, качество которого зависит от ряда факторов, одни из которых постоянны, а другие переменны или случайны; следовательно, они действуют на распределение свойств в смешиваемых объемах также постоянно, перемененно или случайно. В настоящее время процессу смешивания начали уделять все большее внимание для его усовершенствования с целью производства качественных анодов.

В настоящей работе, для изучения влияния технологических параметров процесса смешивания на качество анодной массы были проведены следующие исследования:

- 1) влияние количества пека на выход летучих веществ из массы;
- 2) влияние количества тонкого помола в массе на выход летучих веществ;
- 3) влияние температуры смешения на выход летучих веществ из массы.

3.1 Исследование влияния количества пека на выход летучих веществ в анодной массе и физико-механические свойства обожженных анодов

При проведении исследований влияния свойств пека на выход летучих веществ была использована смесь прокаленных коксов Волгоградского и Пермского, а также пек Магнитогорского МК марки В свойства которых приведены в объектах исследования. Образцы были изготовлены при содержании тонкого помола в массе 30 % и температуре смешивания массы 175 °С.

В таблице 15 и на рисунке 10 представлены результаты лабораторных и промышленных исследований влияния количества пека на выход летучих веществ из анодной массы.

Таблица 15 – Влияние количества пека на выход летучих веществ

Количество пека	Выход летучих веществ в лабораторных образцах, %	Выход летучих веществ в промышленных образцах, %
13 %	6,6	5,5
14 %	6,8	6,2
14,5 %	6,85	6,3
15 %	7,7	6,4
16 %	8,15	7,0
17 %	7,85	8,0

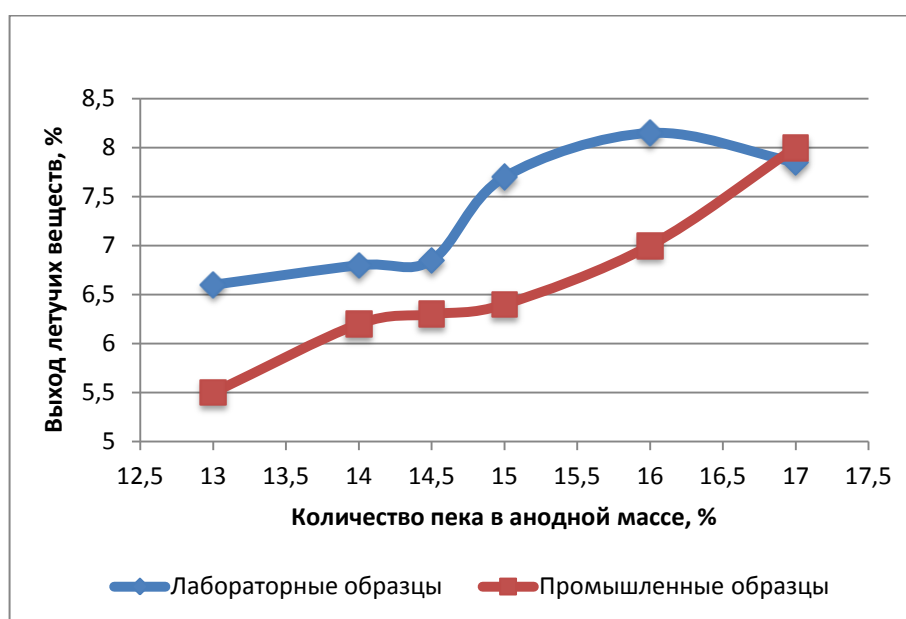


Рисунок 10 – Зависимость выхода летучих веществ в анодной массе от количества пека в шихте

Анализ результатов определения зависимости выхода летучих веществ от количества пека для лабораторных и промышленных образцов показывает, что для лабораторных образцов массы зависимость носит экстремальный характер с максимумом (8,15 %) при содержании пека 16 %. Далее при увеличении количества пека до 17 % происходит некоторое снижение выхода летучих веществ до 7,85 %. При увеличении количества пека с 13 до 14,5 % выход летучих веществ увеличивается незначительно с 6,6 % до 6,85 %, дальнейшее

увеличение количества пека до 16 % приводит к более существенному росту выхода летучих веществ с 6,85 % до 8,15 %.

Выход летучих веществ для промышленных образцов монотонно возрастает с увеличением количества пека в анодной массе. Такая закономерность подтверждается литературными данными и объясняется тем, что при одинаковом количестве тонкого помола 30 % и одинаковой температуре смешивания 175 °С с ростом количества пека увеличивается толщина пековой прослойки на частицах кокса и увеличивается выход летучих веществ из анодной массы

Можно предположить, что некоторое снижение выхода летучих веществ при содержании пека 17 % для лабораторных образцов анодной массы связано с нестабильностью тонкого помола кокса и в данный образец массы попала навеска тонкого помола (24,9 грамма) с более высокой удельной поверхностью, чем в массе с содержанием пека 16 %. По литературным данным, чем больше степень дисперсности сыпучих материалов, тем большее количество связующего требуется для массы.

Кривые изменения выхода летучих веществ в зависимости от количества пека в массе для лабораторных и промышленных образцов носят практически идентичный характер. Однако значения выхода летучих веществ для промышленных образцов ниже и изменяется в пределах 5,5...8 % по сравнению с лабораторными образцами массы, в которых выход летучих веществ изменяется в пределах 6,6...8,15 %.

Вероятно, это объясняется тем, что в промышленных условиях процесс смешивания осуществляется более эффективно, чем в лабораторных. В промышленных смесильных машинах частицы кокса лучше пропитываются пеком при смешивании и толщина пековой прослойки меньше, чем у лабораторных образцов, а, следовательно, и выход летучих веществ имеет меньшие значения.

Кроме определения зависимости выхода летучих веществ от содержания пека в анодной массе для лабораторных и промышленных образцов, были

проведены исследования по влиянию количества пека в массе на физико-механические показатели обожженных анодов (кажущаяся плотность, механическая прочность при сжатии и УЭС обожженных анодов). Результаты исследований представлены в таблице 16 и на рисунках 11, 12 и 13.

Таблица 16 – Физико-механические показатели обожженных анодов в зависимости от количества пека в массе

Количество пека, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Мехпрочность на сжатие, МПа	УЭС, мкОм·м
13	1,54	35,2	61,0
14	1,56	37,8	53,0
14,5	1,59	40,7	51,0
15	1,6	41,1	48,0
16	1,57	38,5	52,0
17	1,48	34,3	62,0
Требования потребителей	1,54...1,60	36,0...45,0	50,0...55,0

На рисунке 11 представлена зависимость кажущейся плотности обожженных анодов от количества пека в массе.

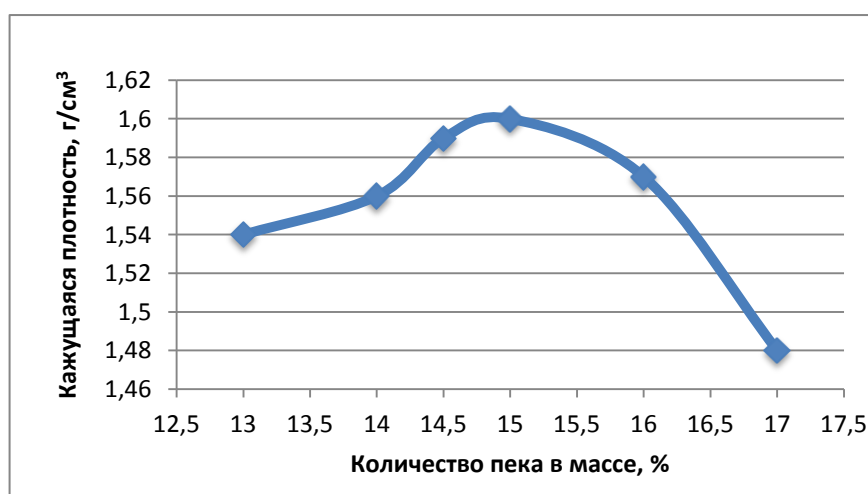


Рисунок 11 – Зависимость кажущейся плотности обожженных анодов от количества пека в массе

Как видно из рисунка 11, максимальная кажущаяся плотность обожженного анода ($D_k = 1,6 \text{ г/см}^3$) достигнута при содержании пека 15 % и соответствует требованиям потребителей.

При изменении количества пека в массе с 13 до 16 % кажущаяся плотность обожженных анодов изменяется от $1,54 \text{ г/см}^3$ до $1,6 \text{ г/см}^3$ и соответствует требованиям, а количество летучих веществ в массе находится в пределах 5,5...7 %. При содержании пека 17 % значение кажущейся плотности $1,48 \text{ г/см}^3$ ниже требований к обожженным анодам, при этом выход летучих веществ составляет 8 %.

По результатам исследований, для обеспечения гарантированной плотности обожженных анодов в промышленной технологии рекомендуется использование пека в количестве 14...16 %. Этим значениям количества пека соответствует выход летучих веществ в массе 6,2...7,0 %.

Результаты исследований по изменению механической прочности при сжатии обожженных анодов от содержания количества пека представлены на рисунке 12.

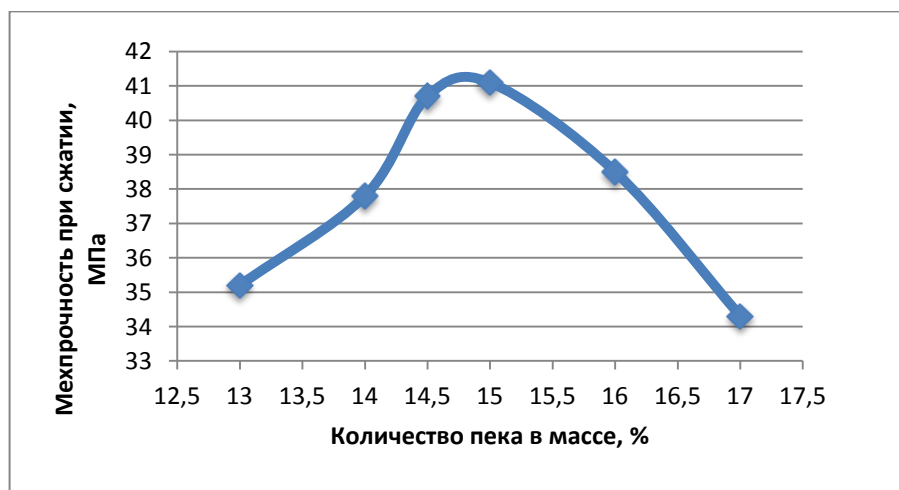


Рисунок 12 – Зависимость механической прочности при сжатии обожженных анодов от количества пека в массе

Максимальная механическая прочность на сжатие ($\sigma_{сж} = 41,1$ МПа), также как и кажущаяся плотность, достигнуты при количестве пека 15 %. При изменении содержания пека с 14 до 16% значения механической прочности находятся в пределах требований (36...45 МПа), выход летучих веществ для этих значений составляет 6,2...7,0 %. При содержании пека 13 % и 17 % значения механической прочности (35,2 МПа и 34,3 МПа соответственно) не удовлетворяют требованиям, при этом выход летучих веществ для промышленных образцов массы составил 5,5 и 8,0 %.

Таким образом, для получения прочных обожженных анодов, в промышленной технологии рекомендуется использование пека в количестве 14...16 %, этим значениям количества пека соответствует выход летучих веществ из массы 6,2...7,0 %.

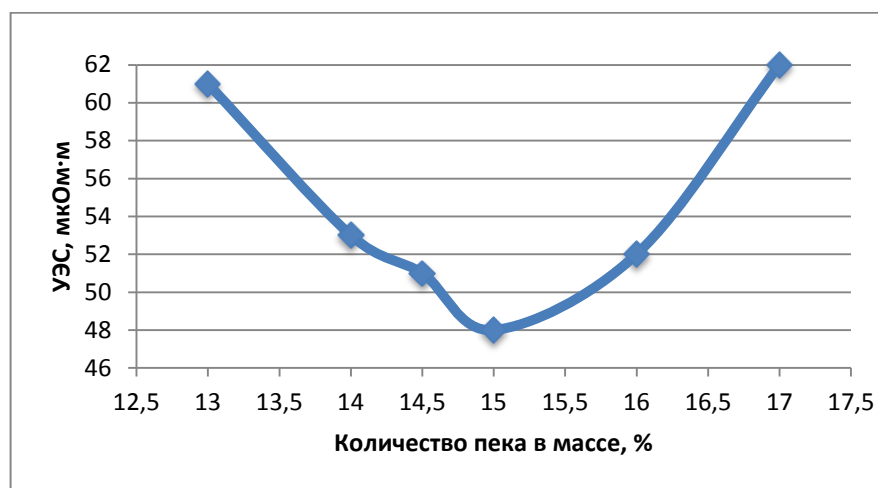


Рисунок 13 – Зависимость УЭС обожженных анодов от количества пека в массе

Анализ полученной зависимости показывает, что минимальное значение УЭС равно 48 мкОм·м, достигнуто при содержании пека в массе 15 %, что несколько ниже требований (50...55 мкОм·м). При содержании пека 14 %, 14,5 %, 16 % значения УЭС соответствуют требованиям потребителей. Количество пека 13 % и 17 % не обеспечивает получения обожженных анодов с УЭС 50...60 мкОм·м (УЭС составляет 61,62 мкОм·м соответственно).

Для получения требуемых значений УЭС обожженных анодов в промышленной технологии рекомендуется использование пека в количестве 14...16 %. Этому содержанию пека соответствует выход летучих веществ из массы 6,2...7,0 %.

Таким образом, анализ результатов исследования количества пека на выход летучих веществ из анодной массы и физико-механические свойства обожженных анодов показали, что при прессовании анодов с количеством пека 14...16 % физико-механические показатели обожженных анодов соответствуют требованиям потребителей по плотности, прочности и УЭС, выход летучих веществ из массы изменяется в пределах 6,2...7 %

3.2 Исследование влияния количества тонкого помола в рецепте анодной массы на выход летучих веществ и физико-механические свойства обожженных анодов

Для исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ в лабораторных условиях были изготовлены образцы массы с одинаковым содержанием пека 14,5 %, при температуре смешивания 175 °С, с разным количеством тонкого помола от 28 % до 33 %.

Результаты исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ представлены в таблице 17 и на рисунке 14.

Таблица 17 – Влияние количества тонкого помола в массе на выход летучих веществ.

Количество пека	Выход летучих веществ в лабораторных образцах, %	Выход летучих веществ в промышленных образцах, %
28 %	6,0	5,8
29 %	6,45	5,5
30 %	6,5	5,5
31 %	6,2	4,5
32 %	6,0	4,0

Количество пека	Выход летучих веществ в лабораторных образцах, %	Выход летучих веществ в промышленных образцах, %
33 %	5,4	3,7

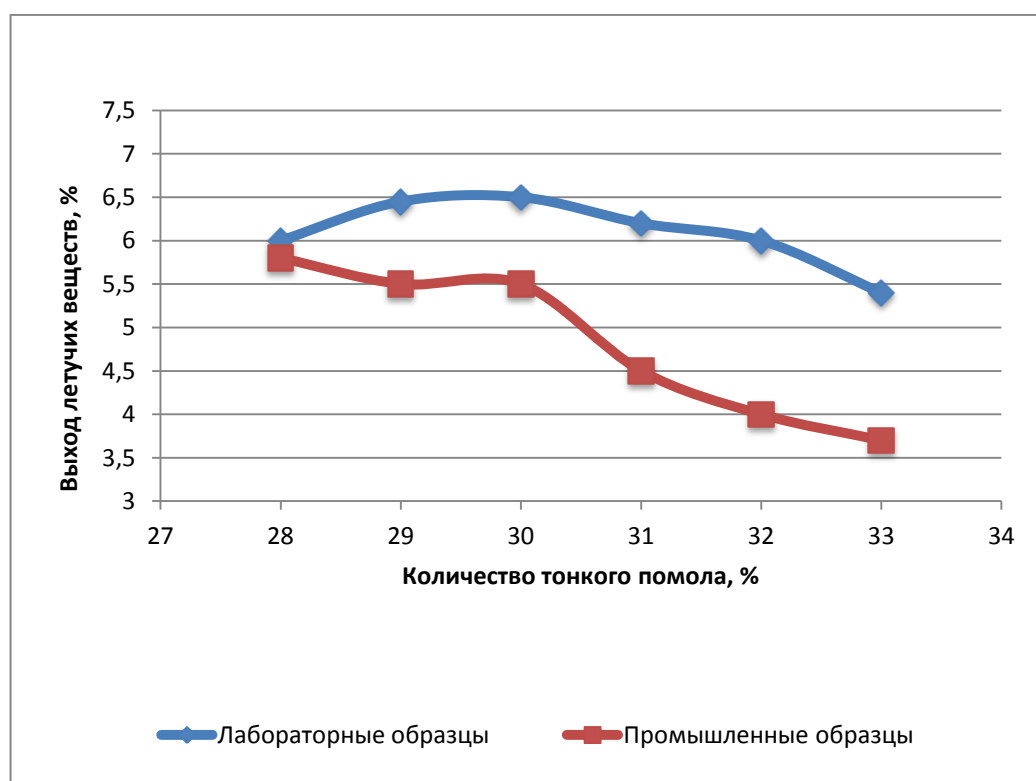


Рисунок 14 – Зависимость выхода летучих веществ в анодной массе от количества тонкого помола в шихте

Как видно из рисунка, зависимость выхода летучих веществ от количества тонкого помола, для лабораторных образцов, носит экстремальный характер. С увеличением содержания тонкого помола с 28 % до 30 % выход летучих веществ увеличивается с 6,0 % до 6,5 %. Максимальный выход летучих веществ 6,45...6,5 % наблюдается при содержании тонкого помола 29...30 %. Дальнейшее повышение количества тонкого помола до 33 % приводит к уменьшению выхода летучих веществ до 5,4 %. Некоторое снижение выхода летучих веществ при содержании тонкого помола 28 % вероятно можно объяснить нестабильностью грансостава тонкого помола.

Для промышленных образцов массы с увеличением содержания тонкого помола выход летучих веществ уменьшается с 5,8 % до 3,7 %. С ростом количества тонкого помола, при неизменном содержании пека 14,5 % и температуре смешивания 175 °С, пека становится недостаточно для обволакивания всех частиц кокса, толщина пековой прослойки мала и выход летучих веществ также уменьшается.

Кривая зависимости выхода летучих веществ от количества тонкого помола для промышленных образцов располагается ниже кривой для лабораторных образцов. Мы это, также, объясняем тем, что в промышленных условиях процесс смешивания осуществляется более эффективно, чем в лабораторных.

Исследования влияния тонкого помола в массе на физико-механические показатели обожженных анодов проводились при содержании пека 14,5 % и при температуре смешивания 175 °С. Результаты исследований представлены в таблице 18. Графические зависимости представлены на рисунках 15, 16, 17.

Таблица 18 – Физико-механические показатели обожженных анодов в зависимости от количества тонкого помола в массе

Количество тонкого помола, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Мехпрочность на сжатие, МПа	УЭС, мкОм·м
28	1,54	41,1	53,0
29	1,58	44,1	49,0
30	1,59	42,7	51,0
31	1,57	37,5	52,0
32	1,585	38,4	54,5
33	1,51	34,7	62,0
Требования	1,54...1,60	36,0...45,0	50,0...55,0

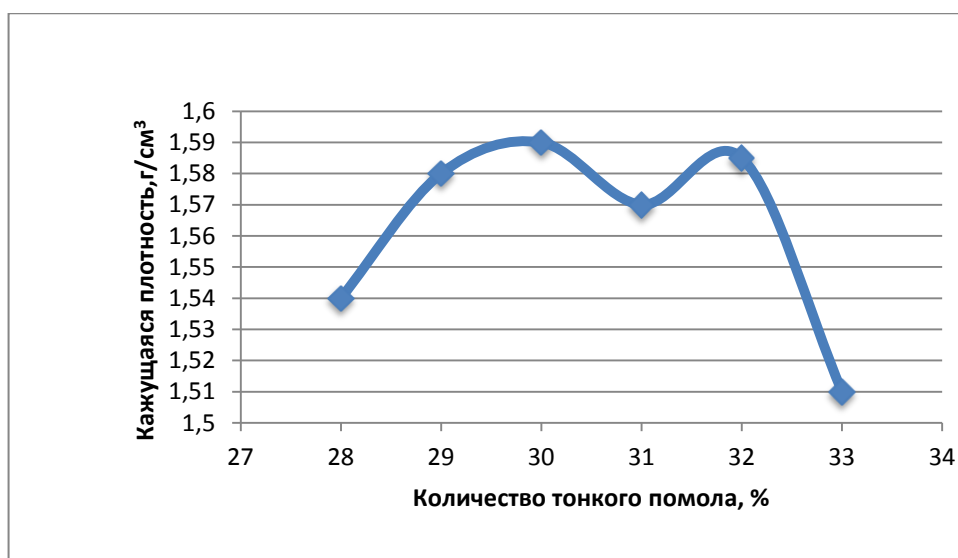


Рисунок 15 – Зависимость кажущейся плотности обожженных анодов от содержания тонкого помола в массе

Полученная кривая зависимости кажущейся плотности от количества тонкого помола имеет 2 максимума при содержании тонкого помола 30 % и 32 %. Максимальное значение кажущейся плотности ($D_k = 1,59 \text{ г/см}^3$) наблюдается при содержании тонкого помола 30 %. С увеличением содержания тонкого помола до 31 % имеет место некоторое снижение кажущейся плотности до $1,57 \text{ г/см}^3$. При дальнейшем увеличении содержания тонкого помола до 32 % происходит рост кажущейся плотности до $1,585 \text{ г/см}^3$ и далее значительное снижение до значения $1,51 \text{ г/см}^3$, не соответствующего требованиям по плотности.

Теоретически, с ростом количества тонкого помола в массе с 30 до 33 %, при одинаковом содержании пека, кажущаяся плотность обожженного анода должна уменьшаться, т. к. недостаточно пека для связывания частиц наполнителя. Полученное нами отклонение от теоретической зависимости, также как и в предыдущих случаях, вероятно, объясняется нестабильностью тонкого помола. При содержании тонкого помола 28...32 %, значения кажущейся плотности обожженных анодов находятся в пределах требований ($1,54 \dots 1,60 \text{ г/см}^3$). Минимум кажущейся плотности ($D_k = 1,51 \text{ г/см}^3$) соответствует 33 %

тонкого помола, это значение ниже требований ($1,54...1,60 \text{ г/см}^3$) к обожженным анодам, при этом выход летучих веществ составляет 3,7 %.

Таким образом, заготовки с содержанием тонкого помола 33 % прессовать нецелесообразно из-за риска не выдерживания физико-механических показателей. При содержании тонкого помола 28 % кажущаяся плотность обожженных анодов имеет минимальное значение ($1,54 \text{ г/см}^3$).

По результатам исследований, для обеспечения гарантированной плотности обожженных анодов ($1,54...1,6 \text{ г/см}^3$) в промышленной технологии рекомендуется использование тонкого помола в количестве 28...32 %. Этим значениям количества пека соответствует выход летучих веществ из массы 5,8...4,0 %.



Рисунок 16 – Зависимость механической прочности при сжатии обожженных анодов от количества тонкого помола в массе

Из графика видно, что максимум механической прочности при сжатии равный 44,1 МПа соответствует содержанию тонкого помола в массе 29 %. С увеличением количества тонкого помола с 29 % до 33% механическая прочность уменьшается с 44,1 до 34,7 МПа. При содержании тонкого помола

32 % происходит незначительный рост механической прочности до 38,4 МПа, что объясняется нестабильностью тонкого помола.

При изменении содержания тонкого помола в массе в пределах 28...31 % значения механической прочности обожженных анодов находятся в пределах требований (36,0...45,0 МПа) и составляют 37,5...44,1 МПа.

Из полученных результатов исследований можно сделать вывод, что для получения прочных обожженных анодов, в промышленной технологии рекомендуется использование тонкого помола 28...31 %. Этим значениям содержания тонкого помола соответствует выход летучих веществ из массы 5,8...4,5 %.

На рисунке 17 представлена зависимость УЭС обожженных анодов от количества тонкого помола в массе.

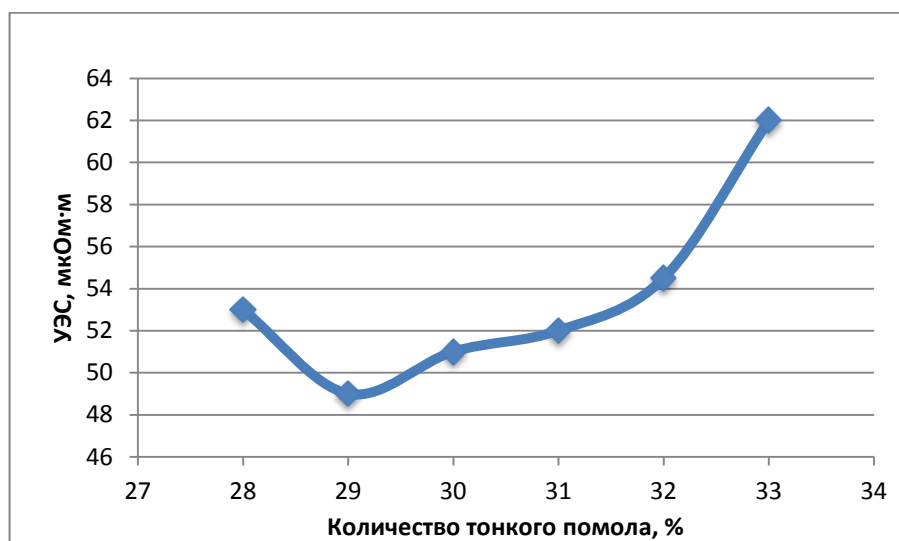


Рисунок 17 – Зависимость УЭС обожженных анодов от количества тонкого помола в массе

При содержании тонкого помола 29 % наблюдается минимальное значение УЭС равное 49 мкОм·м, максимальное значение УЭС равное 62 мкОм·м соответствует 33 % тонкого помола. Из рисунка видно, что при изменении содержания тонкого помола с 28 до 32 % УЭС изменяется в пределах требований (50,0...55,0 мкОм·м) к обожженным анодам и составляет 49...54,5 мкОм·м. Выход

летучих веществ в этом интервале содержания тонкого помола в массе составляет 5,8...4,0 %.

Таким образом, для обеспечения требуемых значений УЭС обожженных анодов в промышленной технологии рекомендуется использование тонкого помола в количестве 28...32 %. Этим значениям количества тонкого помола соответствует выход летучих веществ из массы 5,8...4,0 %.

3.3 Исследование влияние температуры смешивания на выход летучих веществ в анодной массе и физико-механические показатели обожженных анодов

Для исследования влияния температуры смешения на выход летучих веществ в лабораторных условиях были изготовлены образцы массы с содержанием пека 14,5 % и с содержанием тонкого помола 30 %. Температура смешивания массы изменялась в пределах 155...195 °С.

Результаты исследования представлены в таблице 16 и на рисунке 18.

Таблица 19 – Влияние температуры смешивания на выход летучих веществ

Температура смешивания, °С	Выход летучих веществ в лабораторных образцах, %	Выход летучих веществ в промышленных образцах, %
155	7,15	6,0
165	6,45	5,8
175	6,85	5,0
185	5,15	4,8
195	5,3	3,8

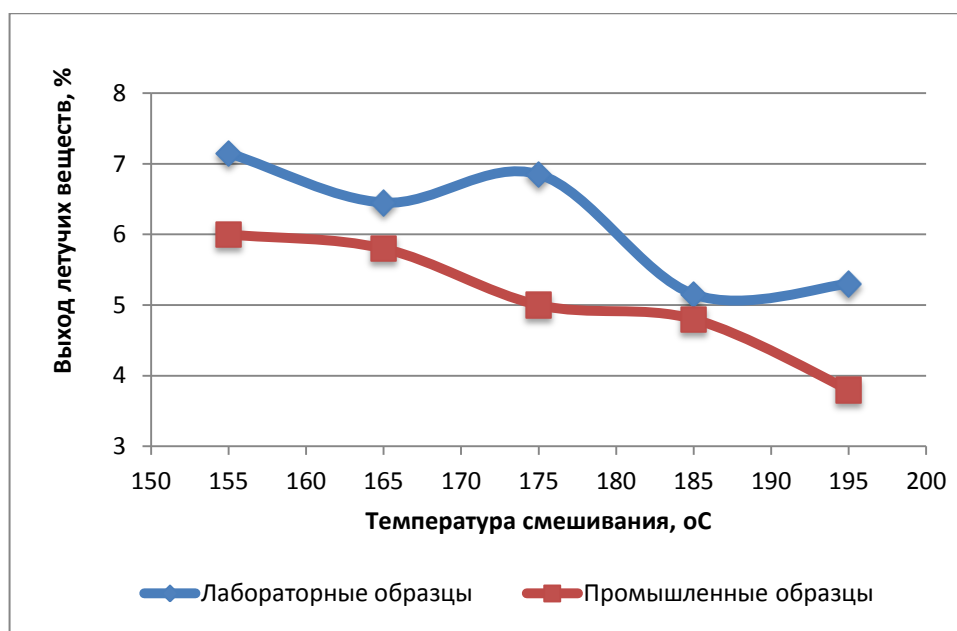


Рисунок 18 – Зависимость выхода летучих веществ от температуры смешивания массы

Анализ результатов исследования, представленный на рисунке 18, показывает, что с ростом температуры смешивания выход летучих веществ уменьшается с 7,15 % до 5,3 % для лабораторных образцов массы и с 6 % до 3,8 % для промышленных образцов массы. Это объясняется тем, что с ростом температуры смешивания уменьшается вязкость пека (рисунок 19), достигается более эффективное смачивание и пропитка частиц кокса, уменьшается толщина пековой прослойки и уменьшается выход летучих веществ из массы. С другой стороны все большее количество легколетучих фракций удаляется из пека во время смешивания, способствуя уменьшению выхода летучих веществ из массы.

Для лабораторных образцов массы, как видно из графика, при температуре смешивания 175. °C имеет место незначительное увеличение выхода летучих веществ с 6,45 % до 6,85 % по сравнению с температурой смешивания 165 °C. Это отклонение, вероятно, как и в предыдущих случаях, связано с нестабильностью тонкого помола.



Рисунок 19 – Зависимость вязкости пека ММК марки В от температуры

Исследования влияния температуры смешивания на физико-механические показатели обожженных анодов в промышленных условиях проводились при содержании пека 14,5 % и содержании тонкого помола 30 %. Результаты исследований представлены в таблице 20 и на рисунках 20, 21, 22.

Таблица 20 – Физико-механические показатели обожженных анодов в зависимости от температуры смешивания анодной массы

Температура смешивания, °С	Кажущаяся плотность, г/см ³	Мехпрочность на сжатие, МПа	УЭС, мкОм·м
155	1,53	34,1	60,0
165	1,54	36,9	52,0
175	1,59	42,7	51,0
185	1,61	45,3	47,0
195	1,61	43,2	48,0
Требования	1,54...1,60	36,0...45,0	50,0...55,0

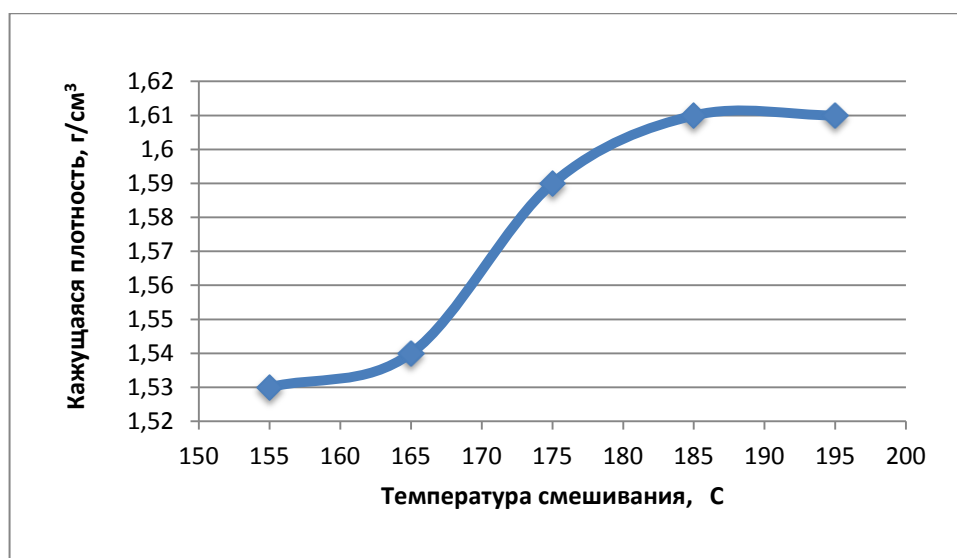


Рисунок 20 – Зависимость кажущейся плотности обожженных анодов от температуры смешивания массы

Как видно из рисунка 20, кажущаяся плотность обожженных анодов увеличивается с ростом температуры смешивания от 155 до 195 °С, с 1,53 г/см³ до 1,61 г/см³. Выход летучих веществ из массы при этом уменьшается с 6,0 до 3,8 %. При повышении температуры смешивания со 185 °С до 195 °С кажущаяся плотность не изменилась и составила 1,61 г/см³, выход летучих веществ из массы при этом снизился с 4,8 % до 3,8 %.

При температуре смешивания массы 155 °С кажущаяся плотность обожженных анодов составила 1,53 г/см³, что ниже требований потребителей по этому показателю. При температуре смешивания 165 °С кажущаяся плотность обожженных анодов составила 1,54 г/см³, что на нижнем пределе требований потребителей.

По результатам исследований, для обеспечения гарантированной плотности обожженных анодов в промышленной технологии рекомендуется применять температуры смешивания в пределах 175...185 °С, при которых выход летучих веществ из массы составляет 4,8...5,0 %.

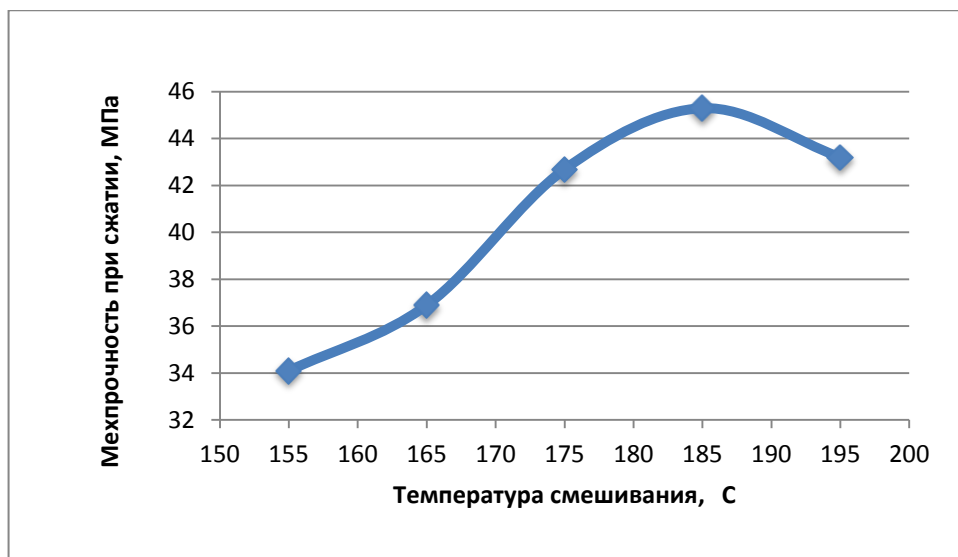


Рисунок 21 – Зависимость механической прочности на сжатие обожженных анодов от температуры смешивания массы

Как показывают данные рисунка 21, с увеличением температуры смешивания со 155 °С до 185 °С механическая прочность при сжатии обожженных анодов увеличивается с 34,1 МПа до 45,3 МПа и далее, с увеличением температуры смешивания до 195 °С механическая прочность на сжатие уменьшается до 43,2 МПа.

Из графика видно, что минимальное значение механической прочности $\sigma_{сж} = 34,1$ МПа получено при температуре смешивания 155 °С, и не соответствует требованиям потребителей (36...45 МПа). При температуре 165 °С механическая прочность составляет 36,9 МПа, что в пределах минимальных требований к этому показателю.

По результатам исследований, для обеспечения гарантированной механической прочности обожженных анодов в промышленной технологии рекомендуется смешивание масс проводить при температурах 175...195 °С, при этом выход летучих веществ из массы составляет 3,8...5,0 %.



Рисунок 22 – Зависимость УЭС обожженных анодов от температуры смешивания

Удельное электросопротивление обожженных анодов с ростом температуры смешивания со 155 °С до 185 °С уменьшается с 60 до 47 мкОм·м и далее несколько увеличивается до 48 мкОм·м при температуре смешивания 195 °С.

В интервале температур смешивания 165 °С...195 °С УЭС обожженных анодов соответствует требованиям потребителей (50...55 мкОм·м). При температуре смешивания 155 °С УЭС обожженных анодов выше требований потребителей.

Таким образом, по результатам исследований, можно сделать вывод, что для обеспечения необходимых значений УЭС, рекомендуемым интервалом температур смешивания является 165...195 °С, выход летучих веществ из массы изменяется при этом от 5,8...3,8 %.

В таблице 21 представлены обобщенные результаты исследований.

Таблица 21 – Результаты исследований по влиянию количества пека и тонкого помола, температуры смешивания массы на выход летучих веществ из массы и физико-механические свойства обожженных анодов

Наименование показателей	Оптимальное количество пека в массе 14...16 %	Оптимальное количество тонкого помола в массе 29...31 %	Оптимальная температура смешивания массы 175...185 °С
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,56...1,60	1,57...1,6	1,59...1,61
Мехпрочность на сжатие, МПа	37,8...41,1	37,5...44,1	42,7...45,3
УЭС, мкОм·м	48...53	49...53	47...51
Выход летучих веществ, %	6,2...7,0	4,5...5,8	4,8...5,0

Как показывают результаты исследований, метод определения выхода летучих веществ из массы может быть использован как метод оценки качества массы. Для получения обожженных анодов с физико-механическими показателями, соответствующими требованиям потребителей, выход летучих веществ из массы должен изменяться в пределах 4...7 %.

Для подтверждения полученных результатов необходимо ввести этот показатель оценки качества массы в технологический процесс как факультативный показатель, и провести статистический анализ данных по выходу летучих веществ из массы и физико-механическим показателям обожженных анодов.

Следует отметить, что показатель выхода летучих веществ, по времени проведения анализа, не является экспрессным и не позволяет проводить разбраковку массы. Однако определение этого показателя позволит выявлять причины брака продукции и более оперативно корректировать технологические параметры изготовления обожженных анодов.

Выводы по разделу три

1 Результаты исследования влияния количества пека на выход летучих веществ из анодной массы и физико-механические свойства обожженных анодов показали, что при прессовании анодов с количеством пека 14...16 % физико-механические показатели обожженных анодов соответствуют требованиям потребителей по плотности, прочности и УЭС, выход летучих веществ из массы изменяется в пределах 6,2...7 %

2 Результаты исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ из анодной массы показали, что для обеспечения требуемых значений физико-механических показателей обожженных анодов количество тонкого помола должно быть в пределах 28...32 %. Этим значениям количества тонкого помола соответствует выход летучих веществ из массы 5,8...4,0 %.

3 Результаты исследования влияния температуры смешивания на выход летучих веществ из анодной массы показали, что для обеспечения требуемых физико-механических показателей обожженных анодов значений УЭС, рекомендуемым интервалом температур смешивания является 175...195 °С, выход летучих веществ из массы изменяется при этом от 5,0...3,8 %.

4 Как показывают результаты исследований, метод определения выхода летучих веществ из массы может быть использован как метод оценки качества массы. Для получения обожженных анодов с физико-механическими показателями, соответствующими требованиям потребителей, выход летучих веществ из массы должен изменяться в пределах 4...7 %.

5 Для подтверждения полученных результатов необходимо ввести этот показатель оценки качества массы в технологический процесс как факультативный показатель, и провести статистический анализ данных по выходу летучих веществ из массы и физико-механическим показателям обожженных анодов.

6 Следует отметить, что показатель выхода летучих веществ, по времени проведения анализа, не является экспрессным и не позволяет проводить разбраковку массы. Однако определение этого показателя позволит выявлять причины брака продукции и более оперативно корректировать технологические параметры изготовления обожженных анодов.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

4.1 Основные источники и участки вредных и опасных факторов при изготовлении анодных блоков

Пыль – склады сырья, прокалочное и дробильно-размольное оборудование, транспортеры, смесильное оборудование (непрерывного и периодического действия), станки отбора проб, станки для чистки.

Пары пека – склад пека, пекоплавители, емкости, дозировочные баки, смесильные машины, вибропресс.

Тепловое излучение – обжиговые печи, вращающаяся прокалочная печь, подогреватели шихты.

Поражение электрическим током – подъемно-транспортное оборудование, транспортирующие машины, трансформаторы, токоподводящие приспособления.

4.2 Основные мероприятия, направленные на безопасное проведение работ

1) Производственные помещения должны быть оснащены приточно-вытяжной или обменной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021 и СНиП 41–01, в местах повышенного пыления и газовыделения должны быть оборудованы местные отсосы. Воздух рабочей зоны в производственных помещениях должен соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005.

2) Погрузочно-разгрузочные работы должны производиться в соответствии с «Правилами устройства и безопасной эксплуатации грузоподъемных кранов» (ПБ 10-382) и ГОСТ 12.3.009.

3) Эксплуатация электрооборудования должна производиться в соответствии с требованиями «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей», «Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок» и «Правил устройства электроустановок потребителей».

4) Уровень шума на рабочих местах должен соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.003.

5) Требования по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с «Правилами пожарной безопасности в РФ» ППБ01, «Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности» № 123-ФЗ, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.033.

6) Средства защиты людей от опасного и вредного воздействия электрического тока – в соответствии с ГОСТ 12.1.002, ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.007.14, ГОСТ 12.2.013.0, ГОСТ 12.2.020, требованиям «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей», «Межотраслевых правил по охране труда (правил безопасности) при эксплуатации электроустановок», «Правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей».

7) На все устройства, приспособления, ограждения по ГОСТ 12.4.059, для защиты от вредных и опасных факторов должна быть разработана конструкторская документация, согласованная и утвержденная в установленном порядке.

8) Общие требования безопасности при эксплуатации производственной тары должны соответствовать ГОСТ 12.3.010.

9) Требования безопасности к рабочим местам при работе на оборудовании должны удовлетворять требованиям ГОСТ 12.2.003.

10) Все работающие должны быть обеспечены спецодеждой, спецобувью и другими средствами индивидуальной защиты для каждой технологической операции, в соответствии с Типовыми нормами.

11) Техническое обслуживание, эксплуатация и ремонт оборудования должны осуществляться согласно технической документации на используемое оборудование. Каждый работающий должен соблюдать требования безопасности в соответствии с инструкциями.

12) Эксплуатация и обслуживание технологического оборудования должны осуществляться в соответствии с рабочими технологическими инструкциями и инструкциями по охране труда Челябинского электродного завода в соответствии с перечнем.

13) Опытные работы на действующем технологическом оборудовании допускаются при наличии указания, утвержденного управляющим директором, в котором должны быть предусмотрены меры, обеспечивающие безопасность.

4.3 Характеристика используемых материалов

Характеристика токсичности, взрыво- и пожароопасности материалов:

1) Кокс прокаленный (электродный прокаленный в камерных печах, нефтяной прокаленный:

ПДК пыли кокса в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 6 мг/м^3 .

Кокс является твердым горючим веществом. Температура воспламенения прокаленного кокса $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Не взрывоопасный, нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) отсутствует. Пыль кокса может тлеть, самовозгораться и самовоспламеняться. Температура тления пыли с размером частиц $50 \dots 100 \text{ мкм}$ $205 \dots 235 \text{ }^\circ\text{C}$, температура самовоспламенения $535 \dots 625 \text{ }^\circ\text{C}$, не взрывоопасная.

При загорании кокса тушить пеной или водой, при загорании небольшого количества кокса тушить песком, водой, кошмой, пенным огнетушителем.

По степени воздействия на организм человека пыль кокса относится к 4 классу опасности. Оказывает вредное воздействие на легкие, кожу, десны, вызывает стойкое заболевание легких. Для защиты органов дыхания применяются противопылевые респираторы

2) Кокс непрокаленный:

ПДК пыли кокса в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 6 мг/м^3

Пыль кокса по опасности воспламенения и взрыва относится к IV классу группы Б. Пыль кокса может тлеть, самовозгораться и самовоспламеняться. Температура тления при самовозгорании пыли с размером частиц 50...100 мкм 205...235 °С, температура самовоспламенения 535...625 °С. Пыль с размером частиц 50...160 мкм не взрывоопасная.

При загорании кокса тушить пенной струей или водой, при загорании небольшого количества кокса тушить песком, водой, кошмой, пенным огнетушителем.

По степени воздействия на организм человека пыль кокса относится к 4 классу опасности. Оказывает вредное воздействие на легкие, кожу, десны, вызывает стойкое заболевание легких. Для защиты органов дыхания применяются противопылевые респираторы

3) Пек каменноугольный электродный:

ПДК паров пека в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 0,2 мг/м³.

Пек – твердое горючее токсичное, не взрывоопасное вещество. Температура вспышки не ниже 210 °С, температура воспламенения 570 °С, температурные пределы воспламенения паров 125...145 °С.

Для тушения пека используются тонко распыленная вода со смачивателем, воздушно-механическая пена с высокой кратностью и большой интенсивностью подачи.

По степени воздействия на организм человека пек относится к 2 классу опасности. При превышении ПДК и систематическом воздействии высоких концентраций аэрозолей и паров поражаются кожные покровы, верхние дыхательные пути, нервная система, желудочно-кишечный тракт. Пек обладает канцерогенными свойствами. Воздействие солнечных лучей вызывает фотодинамическое воздействие.

При работе с пеком использовать индивидуальные средства защиты: спецодежду, спецобувь, рукавицы, защитные очки, респираторы, противогаз, защитные мази.

4) Возвраты производства:

ПДК пыли в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 6 мг/м^3 .

Возвраты производства являются твердым горючим веществом. Температура воспламенения 500°C . Не взрывоопасны. Пыль возвратов может тлеть, самовозгораться и самовоспламеняться. Температура тления пыли с размером частиц $50 \dots 100 \text{ мкм}$ $205 \dots 235^\circ\text{C}$, не взрывоопасная.

При загорании возвратов тушить пеной или водой, при загорании небольшого количества возвратов тушить песком, водой, кошмой, пенным огнетушителем.

По степени воздействия на организм человека пыль возвратов относится к 4 классу опасности.

Оказывает вредное воздействие на легкие, кожу, десны, вызывает стойкое заболевание легких.

Для защиты органов дыхания применяются противопылевые респираторы.

5) Пересыпочные материалы (коксовая мелочь, обратная засыпка для печей обжига):

ПДК коксовой мелочи, обратной засыпка в воздухе рабочей зоны – 6 мг/м^3 .

Коксовая мелочь, обратная засыпка является твердыми горючими веществами. Температура воспламенения 500°C . Не взрывоопасны, нижний предел воспламенения отсутствует. Пыль может тлеть, самовозгораться и самовоспламеняться.

Температура тления пыли с размером частиц $50 \dots 100 \text{ мкм}$ $205 \dots 235^\circ\text{C}$, температура самовоспламенения $535 \dots 625^\circ\text{C}$. При загорании материала тушить

пенной или водой, при загорании небольшого количества материала тушить песком, водой, кошмой, пенным огнетушителем.

По степени воздействия на организм человека коксовая мелочь, обратная засыпка относятся к 4 классу опасности.

Оказывают вредное воздействие на легкие, кожу, десны, вызывает стойкое заболевание легких. Для защиты органов дыхания применяются противопылевые респираторы.

б) Окись углерода (СО):

ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 20 мг/м³.

Окись углерода – горючий газ. Взрывоопасен. Температура самовоспламенения 610°С. Объемная доля предела воспламенения: нижнего – 12,5 %, верхнего – 74,2 %.

По степени воздействия на организм человека окись углерода (СО) относится к 4 классу.

При работе использовать индивидуальные средства защиты: защитные очки, респираторы, противогаз.

Выводы по разделу четыре

Рассмотрены основные вредные источники и характеристика материалов, оказывающих вредное влияние при изготовлении анодных блоков, основные мероприятия, которые проводятся на производстве для безопасного проведения работ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ литературных данных показал, что в технологическом процессе производства обожженных анодов, операция смешивания кокса и пека является одной из важнейших, т.к. однородность и качество массы влияет на свойства полученных обожженных анодов.

2 На качество анодной массы при смешивании оказывают влияние свойства сырья, гранулометрический состав наполнителя, количество пека, соотношение пека и кокса, время и температура смешивания, конструкция смесителей.

3 По литературным данным для оценки качества массы в промышленной технологии используют опосредованные параметры температуру и время смешивания, однако эти параметры не позволяют достоверно оценить качество массы. Есть сведения по использованию для оценки качества массы катодной продукции метода определения выхода летучих веществ.

4 В литературе нет данных по исследованиям оценки качества массы путем определения выхода летучих веществ, поэтому проведение исследований по влиянию технологических параметров изготовления анодных блоков на выход летучих веществ с целью использования данного метода в промышленной технологии является актуальным.

5 Результаты исследования влияния количества пека на выход летучих веществ из анодной массы и физико-механические свойства обожженных анодов показали, что при прессовании анодов с количеством пека 14...16 % физико-механические показатели обожженных анодов соответствуют требованиям потребителей по плотности, прочности и УЭС, выход летучих веществ из массы изменяется в пределах 6,2...7 %

6 Результаты исследования влияния количества тонкого помола на выход летучих веществ из анодной массы показали, что для обеспечения требуемых значений физико-механических показателей обожженных анодов

количество тонкого помола должно быть в пределах 28...32 %. Этим значениям количества тонкого помола соответствует выход летучих веществ из массы 5,8...4,0 %.

7 Результаты исследования влияния температуры смешивания на выход летучих веществ из анодной массы показали, что для обеспечения требуемых физико-механических показателей обожженных анодов, рекомендуемым интервалом температур смешивания является 175...195 °С, выход летучих веществ из массы изменяется при этом от 5,0...3,8 %.

8 Как показывают результаты исследований, метод определения выхода летучих веществ из массы может быть использован как метод оценки качества массы. Для получения обожженных анодов с физико-механическими показателями, соответствующими требованиям потребителей, выход летучих веществ из массы должен изменяться в пределах 4...7 %.

9 Для подтверждения полученных результатов необходимо ввести этот показатель оценки качества массы в технологический процесс как факультативный показатель, и провести статистический анализ данных по выходу летучих веществ из массы и физико-механическим показателям обожженных анодов.

10 Следует отметить, что показатель выхода летучих веществ, по времени проведения анализа, не является экспрессным и не позволяет проводить разбраковку массы. Однако определение этого показателя позволит выявлять причины брака продукции и более оперативно корректировать технологические параметры изготовления обожженных анодов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Мирпочаев, Х. А. Усовершенствование конструкции анодных токоподводов смонтированных обожженных анодов электролизера для производства алюминия / Х.А. Мирпочаев, Б.С. Азизов, А.Ш. Муродиён // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2008. – Вып.10. – №51. С. 1–2.
- 2 Колодин, Э.А. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров: учебное пособие / Э.А. Колодин, В.А. Свердлин, Р.В. Свобода. – М.: Metallurgy, 1980. – 84 с.
- 3 Meier M.W. Cracking Behaviour of Anodes./ M.W Meier // PhD Thesis, Federal Institute of Technology (ETH), Ziirich, Switzerland, 1996.
- 4 Фиалков, А.С. Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов/ А.С. Фиалков. – М.:Аспект Пресс, 2008. – 687 с.
- 5 Янко, Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров: научно производственное издание/ Э.А. Янко. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001 – 671 с.
- 6 Чалых, Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов: учебное пособие / Е.Ф. Чалых. – М.: Metallurgizdat, 1963 – 304 с.
- 7 Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е.Привалов, М.А. Степаненко – М.:Metallurgy, 1981. – 208 с.
- 8 Твердохлебов, В.П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В.П. Твердохлебов, С.А. Храменко, Ф.А. Бурюкин, И.В, Павлов, С.Е Прошкин // Сибирский федеральный университет. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 3. – С. 369–386.
- 9 Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс: учебное пособие / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 80 с.
- 10 Макаров, Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов: научно производственное издание/ Ю.И. Макаров. – М.: Машиностроение, 1973 – 216 с.

11 Производство анодов. Сырье, состав и технологические параметры: пер. с англ. К.Л. Халс; под ред. П.В. Полякова. – Красноярск: Классик центр, 2004. – 450 с.

12 Варфоломеев, Д.Ф. Состояние и перспективы производства нефтяного кокса замедленного коксования / Д.Ф. Варфоломеев, Р.Х. Салимгареев, Е.В. Луцет // Проблемы производства нефтяного кокса. –М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987. – Вып. 26. – С. 4 – 13.

13 Фиалков, А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / А.С. Фиалков. – М.: Издательство Metallurgia, 1965. – 288 с.

14 Фиалков, А.С. Углеграфитовые материалы / А.С. Фиалков. – М.: Издательство Энергия, 1979. – 320 с.

15 Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е.Ф. Чалых. – М.: Metallurgizdat, 1972. – 432 с.

16 Фиалков, А.С. Применение конического пластометра для контроля качества смешивания углеродистых композиций / А.С. Фиалков, Я.Г. Давидович // заводская лаборатория. – 1958. – №6. – С. 32-34.

17 Багров, Г.Н. Взаимодействие каменноугольного пека с нефтяным коксом при смешении / Г.Н.Багров, К.М.Конева // Конструкционные материалы на основе графита: сб. научн. тр. – Москва: Изд-во Metallurgia, 1966. – С.5 – 11.

18 Балыкин, В.П. Влияние условий измельчения и смешивания на формирование структуры и свойств пекоуглеродных масс / В.П.Балыкин, В.А.Зайцев // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов: сборник докладов международной конференции 25 – 26 ноября 2010 г. – Челябинск, 2010. – С. 114-119.

19 Balykin, V.P. Physico-Chemical Mechanism of Binder LayerForming on Pitch –Carbon Composition mixing / V.P. Balykin // Proc.of Moscow Intern. Conf. on Composites MICC-90. – London, New York: Elsevier applied Science. – 1991. – P. 434 – 437.

20 Balykin, V.P. Zum Einfluss der Mischbedingungen auf die Bildung der Bindemittelschicht in Kohlenstoff – Pitch – Kompositienen / V.P. Balykin // Freiburger Forschungshefte: Vortrage Zum Huttenmannischen Tag 1990 in Freiberg. – 1992. – P. 118 – 129.

21 Мочалов, В.В. Тенденции совершенствования технологии «зеленого» передела производства электродной продукции / В.В.Мочалов, В.А.зайцев, В.П.Балыкин // Совершенствование технологии электродного производства: сб. научн. тр. – М., 1988. – С.5 – 11.

22 Бабенко, Э.М. О процессах на границе раздела фаз наполнитель – связующее при формировании пекоуглеродных композиций / Э.М.Бабенко, В.П.Балыкин, В.А.Шапошникова // перспективы развития исследований в области структуры и свойств углерода и материалов на его основе: тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. – М.: НИИГрафит, 1985. – Ч. 1. – С 32 – 33.

23 Балыкин, В.П. К вопросу изучения взаимодействия наполнителя со связующим в углеграфитовых материалах / В.П.Балыкин, Э.М.Бабенко, В.А.Шапошникова // Химия твердого топлива. – 1987. – №6. – С. 118-123.

24 Фиранов, А.В. О взаимодействии связующего с наполнителем в коксопечевых композициях / А.В.Фиранов, Н.Ю.Бейлина, Н.Н.Шипков // Цветные металлы. – 1983. – №4. – С. 51 – 52.