

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»  
Институт естественных и точных наук  
Факультет «Химический»  
Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой, д.х.н.  
\_\_\_\_\_ В.В. Авдин  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Влияние структуры и термообработки на окисление углеродных  
материалов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.03.01.2018.457.07.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, д.т.н., с.н.с.  
\_\_\_\_\_ Б.Ш. Дыскина  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Автор работы,  
студент группы ЕТ-433  
\_\_\_\_\_ М.Е. Зотова  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.х.н.  
\_\_\_\_\_ К.Р. Смолякова  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Челябинск 2018

## АННОТАЦИЯ

Зотова М.Е. Влияние структуры и термообработки на окисление углеродных материалов – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ–433, 2018. – 54 с., 7 ил., 9 табл., библиогр. список – 25 наим., 2 прил.

Ключевые слова: нефтяной кокс, пековый кокс, натуральный графит, искусственный графит, реакционная способность, зольность.

Объект исследования – нефтяные коксы разной микроструктуры, графит электродный искусственный и природный.

Цель работы – Определить влияние структуры коксов и графитов на окисление

Задачи:

- выполнить обзор технической литературы по вопросам структуры и окисления углеродных материалов;
- освоить методы исследования коксов и графитов;
- определить реакционную способность коксов разной структуры;
- выводы и рекомендации.

Установлено, что с увеличением совершенства структуры коксов замедленного коксования, их окисляемость монотонно снижается.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СТРУКТУРА И ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (Литературный обзор).....	6
1.1 Характеристика углеродных материалов.....	6
1.2 Кокс.....	7
1.3 Характеристика графитированных электродов.....	12
1.4 Структура и свойства натурального графита.....	14
1.5 Реакционная способность углеродных материалов.....	16
1.6. Постановка задач исследования.....	21
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	22
2.1 Объект исследования.....	22
2.2 Методы исследования.....	22
2.2.1 Метод определения реакционной способности по отношению к кислороду.....	22
2.2.2 Метод определения гранулометрического состава.....	23
2.2.3 Метод определения серы.....	24
2.2.4 Метод определения зольности углеродных материалов.....	26
2.2.5 Метод определения зольности природного графита.....	27
2.2.6 Метод оценки микроструктуры.....	28
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	30
3.1 Определение реакционной способности коксов разной микроструктуры..	30
3.2. Окисление графита.....	33
4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	37
4.1 Сетевой график.....	37
4.2 Оценка стоимости выполнения НИР.....	40
5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	41
5.1 Техника безопасности.....	41

5.2 Безопасность веществ и материалов.....	41
5.3 Правила безопасности при работе с коксами .....	43
5.4 Пожаробезопасность .....	44
5.5 Электробезопасность.....	45
5.6 Шум.....	45
5.7 Микроклимат помещения.....	46
5.8 Производственное освещение .....	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	48
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	49
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	54

## ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления графитированной продукции в зависимости от назначения используют малосернистые нефтяные и пековые коксы разной структуры. Коксы рядовые с оценкой микроструктуры 4,0–4,3 балла – сырье для рядовых графитированных электродов малого и среднего сечения; 5,0–5,2 балла – для электродов крупных сечений; игольчатые с оценкой не менее 5,7 балла – для высокоплотных графитированных электродов, работающих при высоких плотностях тока. Конструкционные марки графитов изготавливали на основе коксов марок КНПС со структурой 2,0–2,2 балла.

Важным свойством нефтяного кокса является его способность окисляться кислородом воздуха и восстанавливать различные минеральные и газообразные окислы.

Рядовые коксы для рядовых электродов и пеков, одни из важнейших расходных материалов металлургической промышленности. Плавление металла происходит за счет тепла, выделяемого электрической дугой, температура которой может превышать 3000 °С. Однако интенсивное окисление графита наблюдается уже при 600...850 °С. В связи с этим, на долю преждевременного окисления приходится до 67 % от общего расхода электродов. [1,2]

В последние годы российские предприятия закупают электросталеплавильные печи зарубежного производства. В комплекте поставляется порядка 20 штук графитированных электродов. При закупке не учитывается, что электроды – расходный материал. Эти печи могут работать только на импортных высокоплотных графитированных электродах или отечественных, изготовленных на импортном игольчатом коксе. В России игольчатый кокс не производится.

# 1 СТРУКТУРА И ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Литературный обзор)

## 1.1 Характеристика углеродных материалов

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях благодаря сочетанию жаропрочности, механической прочности при высоких температурах, химической стойкости в агрессивных средах, фрикционным, антифрикционным, электрическим свойствам. Это единственные в природе вещества, способные увеличивать свою прочность с возрастанием температуры.

Различают углеродные материалы природного происхождения (графит и антрацит) и искусственные (кокс, сажа). Они образуют метаморфический ряд, который характеризуется возрастанием содержания углерода и уменьшением концентрации гетероатомов, определенными закономерностями изменения кристаллической и дисперсной структур (уменьшение межплоскостного расстояния, рост размеров кристаллитов и др.). Заканчивает метаморфический ряд кристаллическая форма углерода – графит. Этот ряд может быть получен путем обработки органического вещества до определенных конечных температур [3].

Искусственно созданные углеродные материалы – это углеграфитовые материалы, технология которых была разработана в конце XIX века. Основные операции этой технологии не претерпели существенных изменений до настоящего времени. Твердые углеродные наполнители как природные, так и искусственные, смешиваются со связующим (пек, искусственные смолы). Смесь прессуется, в результате чего получают «зеленые» заготовки, которые затем подвергаются обжигу без доступа воздуха. При этом связующее превращается в кокс, связывая углеродный наполнитель в единый монолит. Обожженный материал затем подвергают дальнейшей высокотемпературной обработке без доступа воздуха (графитация). В процессе графитации происходят сложные изменения внутренней структуры материала, такие как увеличение размеров графитоподобных кристаллитов, повышение степени их упорядоченности [4].

## 1.2 Кокс

Одним из важнейших видов сырья для электродного и электроугольного производства являются малосернистые малозольные нефтяные и пековые коксы. Нефтяные коксы получают при коксовании различных нефтяных остатков, пековые – переработкой на кокс каменноугольного пека. Свойства нефтяных коксов зависят в основном от вида нефтяных остатков.

Коксы нефтяные представляют собой пористую твердую массу. Состоят из тугоплавких высокомолекулярных и высокоароматизированных углеводородов с незначительным содержанием водорода. Раньше нефтяные коксы разделяли по сырью: крекинговые и пиролизные. Крекинговые получали из остатков переработки нефтепродуктов в крекинг–процессах, пиролизные – из смол пиролиза. По способу получения различают коксы: кубовые (полученные в кубах периодического действия) и замедленного коксования.

Пространственное расположение углерода в коксах упорядочено во фрагментах графита и плоскостное расположение атомов углерода, причем расстояние между атомами углерода в плоскости в несколько раз меньше, чем между самими плоскостями. Степень упорядоченности зависит от сырья и технологии подготовки. Тяжелые прямогонные нефтяные остатки дают малоупорядоченную структуру, а дистиллятные крекинг–остатки – высокоупорядоченную [5].

В зависимости от структуры, физических и химических характеристик выделяют следующие виды кокса: игольчатый кокс (нефтяной и пековый), рядовой кокс (нефтяной и пековый), топливный кокс (нефтяной). В таблице 1.1 приведены марки коксов, технология их получения и области применения, в таблице 1.2 – их характеристики, в соответствии с ГОСТ 22898-78 [6]. Из этой таблицы видно, что в коксах остается достаточно много летучих веществ (6–11,5 %). Массовая доля серы, в зависимости от сырья минимум – 0,2 %, а максимально – 1,5 %. Нормируется содержание мелочи в крупнокусковом коксе (куски размером 25 мм и более) – не выше 4 %, а в более мелком коксе (куски 8–25 мм) –

не более 10 %. Это связано с технологией приготовления углеграфитных материалов, где мелочь является помехой [7].

Таблица 1.1 – Технология изготовления и области применения нефтяных коксов

Марка кокса	Технология изготовления	Область применения
КПНС-СМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных конструкционных материалов специального назначения
КНПС-КМ	То же	Производство углеродных конструкционных материалов
КНГ	Коксование в кубах прямоугольных, крекинговых и пиролизных остатков	Производство графитированной продукции
КЗГ	Замедленное коксование (кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм)	То же
КЗА	То же	Алюминиевая промышленность
КНА	Коксование в кубах прямоугольных и крекинговых остатков	То же
КЗО	Замедленное коксование (коксовая мелочь с размером кусков до 8 мм)	Производство абразивов и другой продукции



Таблица 1.2 – Характеристика нефтяных коксов

Наименование показателя	Норма для марки							
	КНПС-СМ высший сорт	КНПС-КМ первый сорт	КНГ	КЗГ	КЗА высший сорт	КЗА первый сорт	КНА	КЗО
	Специальный		Электродный					Коксо- вая мелочь
Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	6,0	6,0	8,0	9,0	7,0	9,0	8,0	11,5
Зольность, %, не более	0,15	0,30	0,50	0,60	0,40	0,60	0,50	0,80
Массовая доля серы, %, не более	0,20	0,40	1,00	1,00	1,20	1,50	1,00	1,50
Массовая доля мелочи, %, не более: куски размером								
меньше 25 мм	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–
меньше 8 мм	–	–	10,0	10,0	8,0	10,0	10,0	–
Действительная плотность (1300°С, 5 ч), г/см <sup>3</sup>	2,04– –2,08	2,04– –2,08	2,08– –2,13	2,08– –2,13	2,10– –2,13	2,08– –2,13	2,08– –2,13	–
Истираемость, %, не более	9,0	11,0	–	–	–	–	–	–
Массовая доля, %, не более: кремния	–	–	–	–	0,04	0,08	0,04	–
железа	–	–	–	–	0,05	0,08	0,05	–
ванадия	–	–	–	–	0,01	0,015	0,012	–
Оценка микроструктуры, балл, не менее	Не нормируется	Не нормируется	–	–	–	–	–	–

Степень упорядоченности структуры кокса влияет на способность к графитизации и свойства получаемого графита. Для производства графитированных электродов используются игольчатые и рядовой коксы.

Игольчатый кокс – высокоструктурированный углеродный продукт (зерна металлического цвета) с низким содержанием металлов и серы, имеющие крупные вытянутые в одном направлении эллиптические взаимосвязанные поры. Он характеризуется высокой плотностью, электропроводностью, ярко выраженной текстурированностью и низким температурным коэффициентом расширения. Чем более совершенна структура игольчатого кокса, тем выше термопрочностные и электрические свойства изготавливаемых на его основе графитированных электродов. Требования к качеству нефтяных игольчатых коксов представлены в таблице 1.3 [8]. Игольчатый нефтяной кокс и игольчатый пековый кокс имеют сходные характеристики.

Таблица 1.3 – Требования к оценке микроструктуры и типичные свойства нефтяных коксов

Марка кокса	КТР, $\cdot 10^{-7}$ , град $^{-1}$		Оценка микроструктуры, балл (ГОСТ 26132-84 [9])	
	спецификация, макс.	типичные свойства	требования, мин.	типичные свойства
Super premium (SP)	2,0	1,4–1,8	5,7	5,8–6,0
Normal premium (NP)	3,0	2,3–2,7	5,5	5,6–5,7
Intermediate premium (IP)	4,0	3,4–3,8	5,3	5,3–5,4
Basic premium (BP)	6,5	4,5–6,0	4,9	5,0–5,2
Regular grade (AA)	–	–	–	4,3

В мировой практике коэффициент термического расширения – один из основных показателей для классификации коксов по маркам (сортам). Причем КТР кокса определяют на образцах графита, изготовленных по единой технологии, включающей измельчение кокса, смешивание со связующим, прессование, обжиг и графитацию образцов. Поэтому представляется более корректным этот показатель именовать «КТР графита на основе испытываемого кокса». Метод многооперационный, длительный в исполнении.

В отечественной практике для классификации коксов вместо КТР графита на их основе используют среднестатистическую оценку микроструктуры собственно кокса, основанную на сравнении микроструктур испытываемых образцов кокса с контрольной шкалой микроструктур (ГОСТ 26132-84 [9]). В настоящее время это единственный прямой и наиболее экспрессный метод, позволяющий оценить степень совершенства надмолекулярной структуры кокса: чем выше балл, тем более совершенна структура.

Из сравнения данных, приведенных в таблицах 1.2 и 1.3, видно, что рядовой кокс отличается от игольчатых по всем качественным показателям: более высокие коэффициент теплового расширения, зольность, массовая доля серы, низкая действительная плотность. Поэтому и не может использоваться для производства графитированных электродов марки УНР. Рядовой кокс (как нефтяной, так и пековый) с серой не более 1,0 % используется для производства графитированных электродов (марок НР и РР) малого диаметра для маломощных и мощных электродуговых печей и в производстве анодов для алюминиевой отрасли [10].

Коксы пековые получают коксованием в пекококсовых печах высокотемпературного пека [11]. Показатели качества пекового кокса по ГОСТ 3213-91 [12] приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристика электродных пековых коксов

Наименование показателя	Нормы, не более, для марок			
	КПЭ–1		КПЭ–2	КПЭ–3
	Высший сорт	Первый сорт		
Зольность, %, не более	0,25	0,30	0,30	0,50
Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,30	0,70	0,70
Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход летучих веществ, %, не более	0,8	0,8	0,8	0,8
Массовая доля кусков размером менее 25 мм, %, не более	9,0	10,0	10,0	10,0
Удельное электрическое сопротивление, Ом·мм, не более	$550 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля оксида натрия, %, не более	0,06	0,06	0,06	0,06

Японскими специалистами разработана и реализована промышленная технология замедленного коксования очищенного пека с получением пекового кокса игольчатой структуры.

### 1.3 Характеристика графитированных электродов

Графитированные электроды предназначены для подвода электрического тока к дугам электродуговых печей.

Электроды диаметром от 75 до 750 мм используют в различных технологических процессах плавки металлов при различных электрических

параметрах дуговых печей при производстве сталей, ферросплавов, абразивов, цветных металлов [13].

В значительной степени от качества изготовления и физических свойств электродов зависят процессы теплообмена в печи, производительность электропечной установки, себестоимость и качество металла.

Марки графитированных электродов:

ЭГСП-УНР – для дуговых печей сверхвысокой мощности, токовые нагрузки на электроды до 100 кА;

ЭГПК-ШНР – для ковшевых и дуговых печей высокой мощности, токовые нагрузки на электроды 50...75 кА;

ЭГП-НР – для дуговых печей средней мощности, до 40 кА по току;

ЭГ-РР – для дуговых печей низкой мощности, менее 30 кА по току.

К электродам предъявляют следующие требования:

- возможно низкое удельное электросопротивление т.е. минимальные потери в них электроэнергии;

- достаточно высокая механическая прочность на сжатие, изгиб и растяжение, исключая поломки электродов, вызывающие простои и нарушающие нормальный технологический цикл;

- высокая термостойкость, исключая растрескивание и скалывание электродов под влиянием резких колебаний температуры, что особенно характерно для печей с открытой дугой;

- удовлетворительная обрабатываемость на станках;

- более высокая температура начала интенсивного окисления на воздухе;

- минимальное содержание золы и серы;

- допустимо низкая стоимость, т. к. стоимость электродов, как правило, выше платы за израсходованную электроэнергию в себестоимости стали.

Основные физико-механические свойства графитированного электрода: действительная плотность 2,2 г/см<sup>3</sup>; общая пористость 20...30 %; механическая прочность при сжатии 20...40 МПа, растяжении 7...20 МПа, изгибе 6...20 МПа;

удельное электросопротивление  $8...12,5 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ ; допустимая плотность тока  $15...35 \text{ А/см}^2$  [14].

Качество графитированных электродов определяет допустимую плотность тока при эксплуатации. При малом сечении электрода можно использовать большую плотность тока. Допустимая плотность тока для крупногабаритных электродов по ГОСТ 4426-80 «Электроды и ниппели графитированные» [15] составляет  $20 \text{ А/см}^2$ . Однако производство электростали осуществляется в основном на большегрузных дуговых сталеплавильных печах, оснащенных трансформаторами высокой мощности. Плотность тока при эксплуатации электродов диаметром  $555...610 \text{ мм}$  может возрастать до  $25...35 \text{ А/см}^2$ , что требует существенного повышения качества электродов

#### 1.4 Структура и свойства натурального графита

Графитовые руды классифицируются по структуре извлекаемых из них концентратов на чешуйчатые, плотнокристаллические, и аморфизированные угли.

Главный промышленный источник чешуйчатого графита – месторождения, содержащие в руде  $1-17\%$  графита, главным образом чешуйчатого строения, при небольшом количестве аморфизированного компонента. В России к их числу относят Тайгинское (на Урале) с содержанием графита в руде  $1-3\%$ , а также Завальевское, Петровское и Старокрымское с содержанием графита  $1-8\%$ . Характерной особенностью графитов этих месторождений является их устойчивое чешуйчатое строение и сравнительно легкая обогащаемость.

Крупночешуйчатые графиты получают из руд, находящихся в кристаллических известняках (промышленные разработки в провинциях Онтарио и Квебек в Канаде).

Плотнокристаллические графиты извлекаются из руд Ботогольского месторождения (Восточные Саяны) и республики Шри Ланка. В этих рудах содержится графита более  $40-60\%$ . Для них характерна неоднородность строения и технологических свойств не только в пределах одного месторождения.

Особенно уникальным в этом отношении и с точки зрения ценных технологических свойств является Ботогольское месторождение. Структурные исследования его руд показали присутствие в них всех известных видов графита – плотнокристаллического, древовидного, каплевидного и чешуйчатого.

Плотнокристаллический графит, составляющий большую часть графитового концентрата ботогольских руд, залегает в виде сплошных жил. Среди других морфологических видов графита, наблюдаемых в ботогольских рудах, следует упомянуть концентрически скорлуповатый графит, внутри которого обнаружены остатки кристаллов полевого шпата.

Присутствие в графитовой руде термодинамически нестабильной ромбоэдрической модификации до 30 % и компонентов с пониженной степенью трехмерной упорядоченности позволяет предполагать, что после образования углеродистых отложений (наиболее вероятно, из карбонатного углерода) происходили их метаморфические превращения. Известно, что в результате интенсивной деформации натурального графита (при размоле и приложении больших внешних давлений) наблюдается рост содержания компонента с ромбоэдрической решеткой. При нагревании до 3000°C возможен практически полный переход ромбоэдрического графита в гексагональный [16].

Для монокристалла графита характерна высокая анизотропия свойств, обусловленная слоистой структурой кристаллической решетки. Свойства монокристалла принято рассматривать относительно главных кристаллографических направлений – параллельно гексагональной оси и перпендикулярно к ней (параллельно базисной плоскости).

Анизотропия свойств присуща и поликристаллическим искусственным графитам. Ее величина определяется способом получения материала. Поэтому свойства искусственных графитов рассматривают либо относительно преимущественной ориентации кристаллографических осей, либо относительно направлений приложенного давления при формовании заготовок. Анизотропия (для анизотропных материалов) учитывается как сумма:  $1/3$  значения данного

свойства в параллельном оси формования направлении и  $2/3$  – в перпендикулярном [3].

### 1.5 Реакционная способность углеродных материалов

Реакционная способность – качественная и количественная характеристика способности веществ к химическим превращениям. Низкая реакционная способность характерна для благородных металлов. Наибольшую реакционную способность проявляют частицы, имеющие свободную валентность (свободные атомы и радикалы) или некомпенсированный электрический заряд (ионы). Поэтому в свободном виде такие частицы наблюдаются в исключительных случаях (например, стабильные радикалы). Среди простых веществ самой высокой реакционной способностью обладают галогены и щелочные металлы.

Количественной характеристикой реакционной способности вещества является скорость химической реакции, зависящая от природы и концентрации реагентов, также от условий проведения реакции: температуры, давления, природы растворителя и других внешних факторов (например, интенсивности фотооблучения, напряженности электрического и магнитного полей). Кроме того, малые добавки других веществ, которые, в частности, могут быть и трудноустраняемыми примесями, способны как ускорять (катализаторы), так и замедлять (ингибиторы химических реакций) химическое превращение.

Температура является универсальным фактором, влияющим на все химические реакции, поскольку с ее увеличением растет доля молекул с избыточной энергией, которые способны вступать в химическое взаимодействие. Небольшие изменения энергии активации химической реакции, или достаточного значения избыточной энергией, оказывают сильное влияние на скорость химического процесса. Химическое превращение сопровождается выделением или поглощением теплоты в соответствии с изменением суммарной энергии химических связей. Для однопольных реакций выполняется линейная связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции (уравнение Поляни-



Семёнова), что позволяет оценивать осуществимость химических реакций на основе сопоставления значений энергий, разрываемых и образующихся химических связей. Ключевая ступень химической перестройки во время протекания реакции качественно описывается постулатом Хэммонда, согласно которому для однотипных реакций переходное состояние расположено тем ближе по координате реакции к реагентам, чем выше экзотермичность реакции (чем больше реакционная способность) [17].

Реакционная способность – важное свойство нефтяных коксов, характеризует его способность окисляться кислородом воздуха и восстанавливать различные минеральные и газообразные окислы. Нефтяной кокс и изделия из него в производственных условиях частично или полностью сгорают в окислительной среде: в электролизных ваннах алюминиевого производства, в электросталеплавильных печах, при прокаливании в токе воздуха, при сварке труб. В ферросплавном производстве и в ряде химических производств кокс применяется как восстановитель. В газогенераторном процессе происходят как реакции окисления кокса, так и реакции восстановления этим же коксом полученных газообразных окислов.

Реакционная способность углеродистых материалов зависит прежде всего от их молекулярной и кристаллической структуры, а затем от их молекулярной и кристаллической структуры, а затем от степени их пористости и содержания минеральных веществ. Процесс сгорания углеводородов, углеродистых материалов и даже алмаза происходит в две стадии. Сначала разрываются все атомные связи, а затем каждый атом сгорает в отдельности. Это означает, что чем меньше требуется затратить энергии на разрыв между атомных связей в молекуле данного соединения, тем больше его реакционная способность. Алифатические связи и из них в первую очередь ординарные связи менее прочны, чем циклические. С возрастанием числа циклов в веществе должна снижаться его реакционная способность. Такая зависимость может наблюдаться и для коксов, содержащих углерод, водород, кислород, серу и азот.

Г.Л. Стадников повышенную реакционную способность некоторых видов кокса объясняет преобладанием алифатических углеводородов в исходных углях.

При изменении технологии коксования, с переходом от металлических кубов к замедленному или контактному процессу, а также с переходом на утяжеленное сырье путем вакуумного отгона дистиллятных фракций, снижается общая пористость кокса, что приводит к некоторому снижению окисляемости. Предварительным окислением тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха можно снизить реакционную способность кокса, полученного из этого сырья.

Прочность связи атома в циклических углеводородах более высокая, чем в алифатических, и увеличивается с возрастанием ненасыщенности, т.е. у ароматических углеводородов она выше, чем у гидроароматических, и значительно выше, чем у алифатических. Поэтому реакционная способность пиролизного и пекового коксов, полученных из высокоароматизированного сырья, ниже, чем реакционная способность кокса, полученного из сравнительно мало ароматизированных нефтяных тяжелых остатков. Несколько пониженная реакционная способность кокса из крекинг-остатка (при прокаливании до 1400 °С) по сравнению с реакционной способностью кокса из прямогонного сырья (гудрона) объясняется тем, что в процессе термического крекинга происходит ароматизация.

При окислении тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха разрываются связи углеводородов с длинной цепью и образуются разветвленные молекулы изостроения, вследствие чего реакционная способность как у окисленного сырья, так и у коксов, полученных из этого сырья, снижается.

Кроме того, в процессе окисления воздухом нефтяных остатков образуются различные функциональные группы с более прочными внутренними связями, чем в неокисленном сырье. Это тоже понижает реакционную способность коксов.

Повышенную реакционную способность сернистого нефтяного кокса по сравнению с реакционной способностью малосернистого можно объяснить тем, что атомы серы и кислорода легко реагируют между собой [18].

Реакционная способность графитов. С кислородом графит не взаимодействует до 400°C. Температура начала реакции зависит от совершенства кристаллической структуры и повышается с ростом ее упорядоченности. На поверхности графита имеется сорбированный кислород, причем форма сорбции может быть различна, по-видимому, существует как физически сорбированный, так и хемосорбированный кислород. Разрушение кислородных комплексов может происходить и при температуре ниже 400°C. Температурная область интенсивного окисления графита находится в области 850–900 °C. С диоксидом углерода графит начинает реагировать при более высокой температуре.

Вследствие того, что углеродные материалы, за исключением пирографита и стеклоуглерода, всегда обладают развитой пористостью, реакции с газами, а также жидкими средами, проходят не только на внешней поверхности образца или детали, но и на внутренней поверхности пор (при некоторых условиях). В зависимости от температуры реакции, скорости потока газа, характерного размера пор реакции взаимодействия могут быть осложнены процессами внутренней диффузии и массопереноса.

Кроме совершенства кристаллической структуры углеродного материала, на его реакционную способность оказывает влияние размер кристаллита и степень его дефектности. В процессе производства искусственных графитов обожженные углеродные материалы подвергают термической обработке до температур графитации 2400–2800 °C; при этом межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ) сначала уменьшается резко, а размер кристаллитов увеличивается незначительно; затем начинается резкий рост кристаллитов при практически неизменном  $d_{002}$ . Известно, что при высоких температурах обработки, когда степень совершенства структуры практически не изменяется, вновь наблюдается рост реакционной способности. Этот факт был объяснен развитием микропористости на границах кристаллитов графита при их усадке.

Можно предположить, что реакционная способность углеродного материала зависит от двух параметров: от степени ее совершенства, характеризуемой

межплоскостным расстоянием, и размером кристаллитов. С ростом первого параметра реакционная способность падает, а увеличение второго вызывает ее возрастание.

При окислении в газовой среде увеличивается удельная поверхность углерода, однако при выгорании более 20–30 % связующего величина удельной поверхности снова уменьшается. Этот процесс сопровождается потерей прочности графита, причем большая величина потери прочности при одинаковых степенях выгорания соответствует более низким температурам опыта. Ввиду особенностей макроструктуры графита и большой доступности для окислителя той его части, которая получена из связующего, большинство авторов считает, что в первую очередь происходит выгорание именно этой структурной составляющей. Такое предположение подтверждается тем, что при окислении относительно крупно–зернистых графитов можно визуально наблюдать выгорание кокса связующего и дальнейшее осыпание зерен наполнителя. Преимущественное выгорание связующего может быть объяснено как более высокой его реакционной способностью, так и большей пористостью.

Коксы из каменноугольных пеков имеют более высокую реакционную способность и больший объем открытых пор, чем нефтяной кокс – основной наполнитель искусственного графита.

На реакционную способность графита существенное влияние оказывает наличие примесей, которые могут служить катализатором процесса окисления. Особенно сильное влияние оказывают примеси некоторых металлов, например, железо, медь, ванадий, натрий. Повышение скорости окисления может происходить при содержании чрезвычайно малых количеств примесей. Окисление в присутствии примесей имеет локальный характер, а с уменьшением содержания примесей становится более равномерным.

Ввиду относительно низкой стойкости графита в окислительных средах, особенно при повышенных температурах, его защита от окисления представляет особый интерес. Эта защита осуществляется путем нанесения покрытий

различной природы. В качестве материалов для покрытий используют металлы, оксиды, эмали, интерметаллические соединения, керметы, карбиды, бориды, нитриды, силициды и др. Методы нанесения покрытий на графит можно разделить на две большие группы в зависимости от того, в каком виде материал покрытия подается к покрываемой поверхности: контактные и химические. К первой группе относятся методы, предусматривающие контакт поверхности изделия непосредственно с материалом покрытия, находящимся в твердом, жидком или газообразном состоянии. Во вторую группу включены методы, по которым к покрываемой поверхности материал покрытия доставляется в виде химических соединений, а покрытия образуются в результате поверхностной химической реакции. Полученное покрытие в этом случае отличается по составу как от графита, так и от среды, содержащей компоненты покрытия, которая может быть жидкой или газообразной.

Наиболее широко применяемые контактные методы нанесения покрытия, следующие: лакирование, окрашивание, оплавление, наплавление, погружение в расплав, растекание, капельное напыление, конденсация пара. К химическим методам нанесения покрытий относятся следующие: жидкостный химический, газофазный химический, избирательное осаждение. Стойкость графита с покрытиями определяется в первую очередь стойкостью самого покрытия. Из всего многообразия изученных материалов для покрытий на графите лучшими являются покрытия, содержащие соединения кремния: SiC, Si<sub>3</sub>N и др. [3].

1.6. Постановка задач исследования основана на влиянии упорядоченности структуры углеродных материалов на процессы взаимодействия с кислородом.

Представляет интерес подтвердить экспериментально, что реакционная способность коксов зависит от их микроструктуры; графитов – от степени совершенства структуры.

## 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

Объект исследования – пробы коксов, разной структуры, таблица 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика кокса

Марка кокса	Содержание серы, %	Оценка структуры, Балл
КПНЗ опытный	0,5	5,2
Омский рядовой	1,4	4,3
Мицубиси игольчатый пековый	0,3	5,7
Спец.кокс горьковский	0,3	2,4

Искусственный графит на основе игольчатого кокса и среднетемпературного пека, зольность 0,1 %;

ГЭ–1 Тайгинского месторождения, зольность 7%.

### 2.2 Методы исследования

2.2.1 Метод определения реакционной способности по отношению к кислороду

Сущность метода заключается в окислении навески углеродистого материала кислородом воздуха при температуре 520°C и определении убыли ее массы за время анализа.

Эксикатор наполняют хлористым кальцием.

Лодочки нумеруют и прокаливают в муфеле до постоянного веса. Прокаленные лодочки хранят в эксикаторе.

Подготовку пробы испытуемого материала производят следующим образом: прокаленную пробу материала измельчают ручным способом, просеивают через сито №1 и 0,5 и отбирают фракцию  $-1+0,5$  мм.

Пробу испытуемого кокса перемешивают шпателем и с разной глубины из двух-трех мест берут в две лодочки навески массой 1 г с точностью до  $\pm 0,0002$  г.

Лодочки с навесками устанавливают на подставку, с помощью крючка вдвигают в печь в зону равномерного нагрева. Лодочки выдерживают в печи в течение 1,5 часов с момента достижения заданной температуры ( $520^{\circ}\text{C}$ ). По окончании опыта лодочки достают из печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Величину реакционной способности кокса ( $P$ , %) вычисляют по формуле (1):

$$P = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески материала до испытания, равная 1 г;

$m_1$  – масса навески материала после окисления, г.

Расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать 10%. При получении результатов с расхождениями более 10% проводят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух более близких определений в пределах допустимых расхождений [19].

### 2.2.2 Метод определения гранулометрического состава

Гранулометрический состав графита определяли в соответствии с ГОСТ 17818.2-90 «Графит. Метод определения гранулометрического состава» [20]. Настоящий стандарт распространяется на скрытокристаллический графит, полученный при раздельном или совместном обогащении природных руд, графитсодержащих отходов металлургического и других производств, и устанавливает метод определения гранулометрического состава.

Сущность метода заключается в последовательном просеивании навески графита через набор сит с требуемым для данного типа графита размером отверстий сетки.

Для определения гранулометрического состава собирают комплект сит с сетками, требуемых для анализа данного типа испытуемого графита, крышки и поддона.

Собранный комплект сит с навеской графита на верхнем сите устанавливают на столик прибора для определения зернового состава, накрывают крышкой и закрепляют согласно инструкции к прибору.

По окончании отсева остаток графита на каждом сите и в поддоне переносят отдельно на листы гладкой бумаги, обметая сетку мягкой кистью, и взвешивают.

Массовую долю остатка графита на отдельном сите ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле (2):

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса остатка графита, равная сумме остатков на соответствующем сите и на предыдущих ситах, г;

$m$  – масса навески графита, г.

### 2.2.3 Метод определения серы

Содержание серы определяли в соответствии с ГОСТ 17818.17-90 «Графит. Метод определения серы» [21]. Настоящий стандарт распространяется на скрытокристаллический графит и кристаллический графит, полученный при отдельном или совместном обогащении природных руд, графитсодержащих отходов металлургического и других производств, и устанавливает весовой метод определения общей серы.



Сущность метода заключается в сжигании навески графита со смесью Эшка, окисления серы до сульфат-иона и осаждения последнего в виде сульфата бария в слабокислой среде.

Навеску графита массой 1 г помещают в фарфоровый тигель, в который предварительно помещено 3 г смеси Эшка, тщательно перемешивают содержимое и покрываю еще 2 г смеси Эшка. Тигель помещают в холодную печь и постепенно поднимают температуру печи до 850 °С и выдерживают при этой температуре не менее 2 ч.

После сжигания навески графита тигель вынимают из печи и охлаждают. Содержимое тигля переносят в стакан, обмывая стенки тигля горячей водой. Общий объем раствора должен быть не более 150 см<sup>3</sup>. Раствор нагревают до кипения, фильтруют в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> через двойной фильтр «синяя лента». Остаток на фильтре промывают 5–6 раз горячей водой и отбрасывают. Общее количество полученного раствора должно быть не более 250 см<sup>3</sup>.

К фильтрату подливают 2–3 капли индикатора метилового оранжевого ми по каплям разбавленную соляную кислоту до изменения окраски раствора из желтого в розовую и в избыток 1 см<sup>3</sup>. Затем до вытеснения двуокиси углерода раствор кипятят в течении 5 мин.

В горячий раствор при постоянном перемешивании медленно, по каплям, прибавляют 10 см<sup>3</sup> горячего раствора хлористого бария.

Раствор с осадком сернокислого бария оставляют на 2–3 ч, а затем фильтруют через фильтр «синяя лента», промывая осадок теплой водой до отсутствия хлор-ионов в фильтрате (отсутствие реакции с азотнокислым серебром). Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной температуры фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при 800–850 °С в течение 30 мин. После извлечения тигля из печи и охлаждения в эксикаторе до комнатной температуры его взвешивают.

Массовую долю серы ( $X_S$ ) в процентах вычисляют по формуле (3):

$$X_S = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,1373 \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где  $m_1$  – масса сернокислого бария, полученная при анализе графита, г;  
 $m_2$  – масса сернокислого бария, полученная при контрольном опыте, г;  
0,1373 – коэффициент пересчета массы сернокислого бария на серу;  
 $m$  – масса навески графита, г.

#### 2.2.4 Метод определения зольности углеродных материалов

Содержание золы в коксах определяли в соответствии с ГОСТ 22692-77 «Материалы углеродные. Метод определения зольности» [22]. Настоящий стандарт распространяется на углеродистые материалы (нефтяные коксы, угольные и графитовые материалы) и устанавливает метод определения зольности.

Сущность метода заключается в озолении навески испытуемого материала в муфельной печи и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре  $(850 \pm 20)$  °С.

Лодочку или тигель с навеской помещают на передний край муфеля. Постепенно передвигают лодочку в зону полного накала муфеля, закрывают дверку и прокаливают лодочку с навеской при  $(850 \pm 20)$  °С до полного озоления, но не менее 1,5 ч.

Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из печи, охлаждают на асбестовом листе на воздухе в течение 10 мин для тиглей фарфоровых и 15 мин – для корундовых, а затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Прокаливание, охлаждение и взвешивание зольного остатка повторяют пока разность масс двух последовательных взвешиваний будет менее 0,001 г, при этом

прокаливают остаток по 30 мин. Для расчета принимают последнее показание взвешивания.

Зольность испытуемого материала ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле (4):

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где  $m$  – масса зольного остатка, г;

$m_1$  – масса навески, г.

Зольность на сухой материал ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле (5):

$$X_1 = X \frac{100}{100 - W^a}, \quad (5)$$

где  $W^a$  – содержание влаги в испытуемом материале, определенной по ГОСТ 27588 [23], %.

#### 2.2.5 Метод определения зольности природного графита

Зольность графита определяли в соответствии с ГОСТ 17818.4-90 «Графит. Метод определения зольности» [24]. Настоящий стандарт распространяется на скрытокристаллический графит и кристаллический графит, полученный при отдельном или совместном обогащении природных руд, графитсодержащих отходов металлургического и других производств, и устанавливает весовой метод определения зольности.

Сущность метода заключается в определении остатка, полученного после озоления навески графита в электрической печи при температуре  $(900 \pm 100)^\circ\text{C}$ .

Навеску графита массой 0,5–5 г (в зависимости от предполагаемой зольности) помещают в предварительно прокаленную до постоянной массы при  $(900 \pm 100)^\circ\text{C}$  фарфоровую лодочку или тигель, постепенно нагревают в электрической печи до  $(900 \pm 100)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч.

Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из электрической печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаливание зольного остатка повторяют по 15 мин, пока разница в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Для расчета принимают последнее показание взвешивания.

Массовую долю зольного остатка (X) в процентах вычисляют по формуле (6):

$$X = \frac{(m - m_2) \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

где  $m_1$  – масса навески графита с тиглем (лодочкой) после прокаливания, г;

$m_2$  – масса пустого тигля (лодочки), г;

$m$  – масса навески графита, г.

#### 2.2.6 Метод оценки микроструктуры

Оценка микроструктуры коксов производилась в соответствии с ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [9]. Настоящий стандарт устанавливает метод оценки микроструктуры всех видов нефтяных и пековых коксов.

Сущность метода заключается в оценке микроструктуры коксов, основанной на сравнении микроструктур испытуемых образцов коксов с контрольной шкалой микроструктур.

Микроскоп настраивают для работы в отраженном плоскополяризованном свете в соответствии с инструкцией и устанавливают увеличение 90'–100'.

Оценку микроструктуры кокса, наблюдаемую на экране или в окуляре микроскопа, проводят методом сравнения, пользуясь контрольной шкалой микроструктур и таблицей (см. приложения А–Б), перемещая шлиф-штабик перед объективом микроскопа через одинаковые интервалы с помощью микровинтов предметного столика. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивают в баллах

по преобладающей структурной составляющей или средневзвешенной величине, если в поле зрения две или более структурных составляющих.

Оценку микроструктуры (Б) в баллах вычисляют по формуле (7) с точностью до второго десятичного знака с последующим округлением до первого десятичного знака.

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n}, \quad (7)$$

где  $B_i$  – оценка структуры  $i$ -го поля зрения, балл;

$n$  – количество проанализированных полей зрения, шт.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1 Определение реакционной способности коксов разной микроструктуры

Для исследование реакционной способности коксов по отношению к кислороду проводилось в соответствии с п. 2.2.1 использовали образцы нефтяных коксов разной структуры и игольчатый пековый кокс фирмы «Мицубиси». Результаты определения представлены в таблице 3.1 и рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Реакционная способность коксов

Марка кокса	Оценка структуры, балл	Реакционная способность, %		
		1 образца	2 образца	Средняя
Омский рядовой	4,3	17,02	16,81	16,9
КНПЗ опытный, промежуточной структуры	5,2	6,44	7,14	6,8
Мицубиси игольчатый пековый	5,7	0,84	0,77	0,8
Спецкокс горьковский	2,4	1,32	1,42	1,4

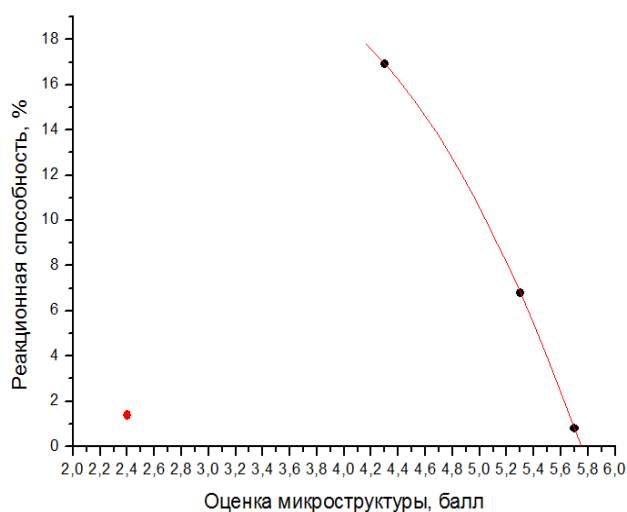


Рисунок 3.1 – Зависимость реакционной способности коксов от оценки их структуры

Коксы с оценкой структуры 4,3 балла и более получены способом замедленного коксования, их окисляемость монотонно снижается с увеличением балла структуры, то есть с повышением совершенства структуры. Согласно мнению авторов [8], более совершенные составляющие структуры менее активно вступают на воздухе в гетерогенные взаимодействия.

Спецкокс Горьковского НПЗ (кубовый) с оценкой микроструктуры 2,4 балла показал также наименьшие значения окисляемости. В приложениях А и Б показано, что низкий балл характеризуется мелковолокнистой и точечной тонкодисперсной изотропной микроструктурой, которая очевидно затруднительно вступает в реакцию окисления. В работе [25] показано, что с увеличением размеров волокна в микроструктуре кокса снижается его микросопротивление, при этом микроструктура точечных составляющих на уровне крупного волокна. Внешний вид коксов после окисления представлен на рисунках 3.2–3.5.



Рисунок 3.2 – Кокс омский рядовой



Рисунок 3.3 – Кокс КПНЗ опытный



Рисунок 3.4 – Кокс «Мицубиси» игольчатый пековый



Рисунок 3.5 – Спецкокс Горьковский



### 3.2. Окисление графита

Исходя из того, что зольность углеродных материалов определяется выжиганием углерода, для сравнительной оценки окисляемости искусственного и крупночешуйчатого природного графитов провели сопоставление методов определения их зольности. ГОСТ 22692-77 [23] распространяется на углеродистые материалы (нефтяные коксы, угольные и графитовые материалы), ГОСТ 17818.4-90 [24] – на скрытокристаллический графит и кристаллический графит, полученный обогащением природных руд.

Сущность обоих методов – озоление навески испытуемого материала в муфельной печи и прокаливании зольного остатка до постоянной массы искусственных графитовых материалов при температуре  $(850 \pm 20)$  °С, а природного графита –  $(900 \pm 100)$  °С.

В наших экспериментах озоление при  $(850 \pm 20)$  °С искусственного графита завершилось в течение 1,5 часов; озоление крупночешуйчатого Тайгинского графита – 9,5 часов. При повышении температуры до 950 °С – озоление завершилось за 1,5 часа. Очевидно, увеличение продолжительности или температуры окисления природного графита обусловлено более совершенной структурой. На микрофотографиях природного графита, рисунок 3.6, видны плоские пластинчатые структуры графита и зольные примеси.

Исходя из этих результатов, нами выдвинута гипотеза о возможности использования природного графита в качестве защитного покрытия на искусственный графит. Опробование гипотезы. На поверхность образца искусственного графита нанесли покрытие в виде пасты, состоящей из природного графита и жидкого стекла, и покрытие из жидкого стекла. После нанесения покрытия образцы сушили при комнатной температуре в течение суток. Затем провели термообработку при температурах 800 и 900 °С. Из таблицы 3.2 видно, что покрытие природным графитом защищает при 800 °С на 10 %. С повышением температуры окисления 900 °С эффективность покрытия снижается до 2,6 %, так как природный графит сам начинает окисляться.

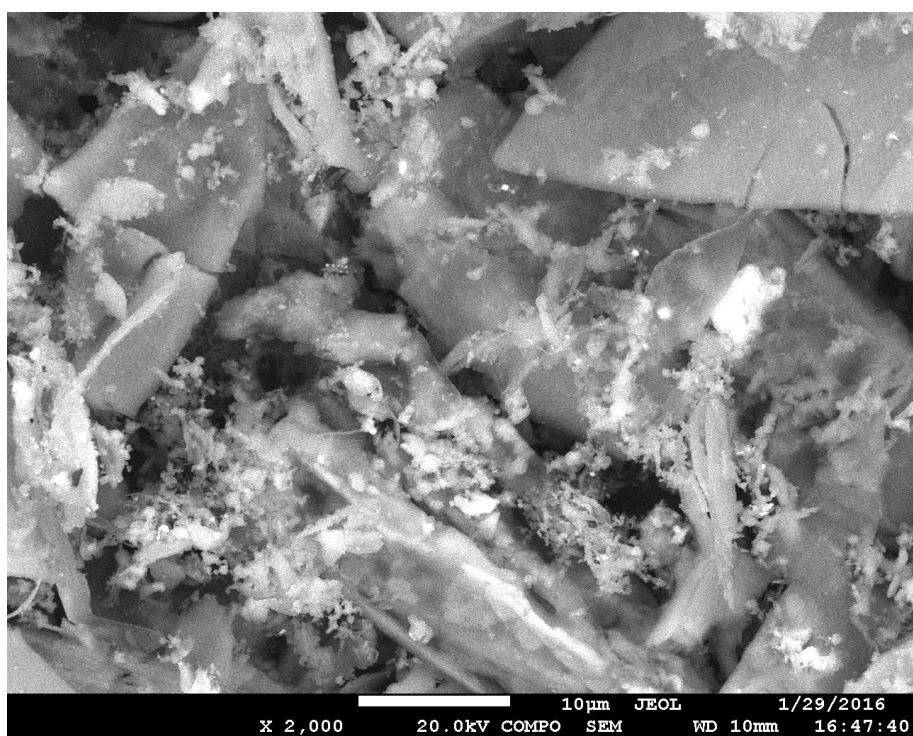
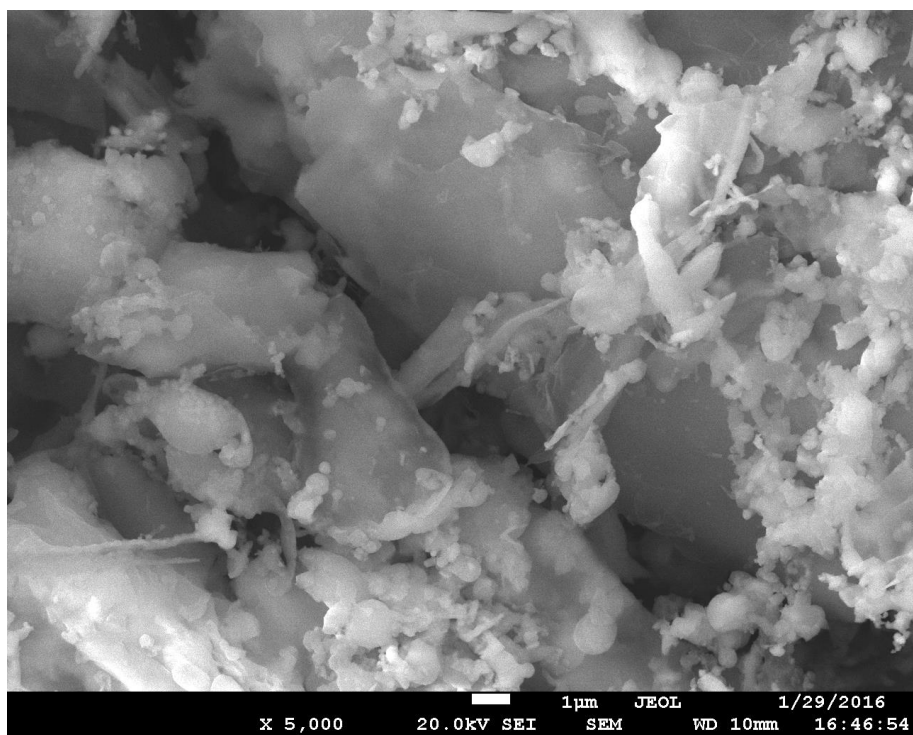


Рисунок 3.6 – Микрофотография природного графита марки ГЭ-1:  
а) увеличение 5000х; б) увеличение 2000х раз

Таблица 3.2 – Потеря массы в зависимости от температуры окисления и покрытия

Температура, °С	Потеря массы, %			
	Без покрытия	Покрытие жидкое стекло	Покрытие природный графит	Разность потери массы
800	59,6	58,7	48,9	10,7
900	66,4	65,5	63,8	2,6

Таким образом, показана принципиальная возможность защиты от окисления искусственного графита чешуйчатым природным в области температур до 900 °С. Результаты исследования после термообработки показаны на рисунке 3.7 для 800 °С, на рисунке 3.8 для 900 °С.



Рисунок 3.7 – Графит после термообработки при 800 °С:

- 1, 4) искусственный графит, покрытый крупночешуйчатым природным графитом;  
2, 3) искусственный графит без покрытия.



Рисунок 3.8 – Графит после термообработки при 900 °С:

- 1, 4) искусственный графит, покрытый крупночешуйчатым природным графитом;  
2, 3) искусственный графит без покрытия.

#### Выводы по главе 3

1 Экспериментально показано, что реакционная способность нефтяных коксов замедленного коксованием монотонно снижается с увеличением оценки микроструктуры. Выявлено отклонение от этой зависимости – реакционная способность кубового горьковского спецкокса с оценкой микроструктуры 2,4 балла практически на уровне игольчатого кокса.

2 Выявлено, что при одинаковых условиях окисление электродного графита протекает более чем в 6 раз интенсивнее в сравнении с природным чешуйчатым графитом: окисление электродного графита при 850 °С завершается озолением за 1,5 часа; природного – за 9,5 ч,

3 Показана принципиальная возможность защиты поверхности электродного графита при температурах до 850 °С нанесением покрытия из природного графита.

## 4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Сетевой график

С целью определения средств выполнения работ и необходимых затрат разработаем сетевой график.

Сетевой график – это информационная модель, отображающая процесс выполнения комплекса работ, направленных на достижение единой цели. Цель сетевого планирования – воздействие на управление, а управление призвано поддерживать рациональный режим работы, восстанавливать нарушенное состояние подвижного равновесия динамических систем, обеспечивая слаженную работу всех ее звеньев. При этом управление системой ведется по ряду параметров: времени, стоимости, ресурсам, технико-экономическим показателям. Однако наиболее распространенными являются системы с параметром «время».

Процесс управления при представлении управляемой системы в виде модели существенно упрощается. Основой сетевого планирования и управления является сетевой график, отражающий технологическую и логическую взаимосвязь всех операций предстоящей работы. Он состоит из трех составных частей (главных понятий), таких как «работа», «событие» и «путь».

Работа – это любой процесс, требующий затрат времени и ресурсов или только времени. Если на выполнение работы не требуется ресурсов, а затрачивается лишь время, то они называются «ожиданием». Работу на сетевом графике обозначают сплошной стрелкой (дугой графа), над которой числом обозначается продолжительность выполнения данной работы. Существует фиктивная работа (ожидание, простая зависимость) – работа, не требующая затрат времени, труда и средств. На графике она отображается пунктирной стрелкой.

Работы в виде стрелки (тогда граф называется ориентированным, или оргграфом) на графике не являются векторами, поэтому вычерчиваются без масштаба. Каждая работа начинается и кончается «событием», которое обозначается кружочком, в котором цифра обозначает название (имя) данного

события. Событие – это результат выполнения одной или нескольких работ, являющийся необходимым для начала последующих работ. Предшествующее событие является отправной точкой для работы (причиной), а последующее событие – ее результатом.

События в отличие от работ совершаются в определенные моменты времени, не используя при этом никаких ресурсов. Начало выполнения комплекса работ есть начальное событие. Момент завершения всех работ есть конечное событие.

Любой сетевой график имеет одно исходное (начальное) и одно завершающее (конечное) событие. Любая работа – стрелка – соединяет только два события.

Событие, из которого стрелка выходит, называется предшествующим данной работе, а событие, в которое стрелка входит, является последующим. Одно и то же событие, кроме исходного и завершающего, является по отношению к одной работе предшествующим, а к другой – последующим. Такое событие называется промежуточным. События могут быть простыми и сложными. Простые события имеют только одну входящую и одну выходящую работу. Сложные события имеют несколько входящих или несколько выходящих работ. Деление событий на простые и сложные имеет большое значение при расчете сетевых графиков. Событие считается свершившимся, когда будет закончена самая длинная по продолжительности из всех входящих в него работ.

Непрерывная технологическая последовательность работ (цель) от первого события до последнего называется путем. Такой путь является полным путем. Полных путей может быть несколько. Длина пути определяется продолжительности лежащих на нем работ. Используя метод графиков, можно определить каждый из путей. Это достигается последовательным выявлением элементов каждого пути.

В результате сравнения различных путей выбирают путь, на котором продолжительность всех содержащихся работ наибольшая. Этот путь носит название «критический путь».

В таблице 4.1 представлены: перечень работ, их сроки, даты начала и окончания.

Таблица 4.1 – Сетевое планирование

Событие	Дни	Начало	Окончание
1–2 Проведение первой части эксперимента	6	05.04.2018	10.04.2018
2–3 Литературный обзор	9	11.04.2018	19.04.2018
3–4 Оформление результатов в литературном обзоре	5	21.04.2018	25.04.2018
4–5 Проведение второй части эксперимента	5	11.05.2018	15.05.2018
5–6 Оформление раздела «Объекты и методы исследования»	3	16.05.2018	18.05.2018
6–7 Заключительная часть эксперимента	6	21.05.2018	26.05.2018
7–8 Оформление экспериментальной части	3	28.05.2018	30.05.2018
8–9 Оформление экономической части	3	22.06.2018	24.06.2018
9–10 Оформление БЖД	3	13.06.2018	15.06.2018
10–11 Оформление НИР по нормоконтролю	3	18.06.2018	20.06.2018

Продолжительность проведения эксперимента – 46 дней.

#### 4.2 Оценка стоимости выполнения НИР

Оценка стоимости осуществляется на период выполнения НИР и включает в себя все расходы, затраченные на выполнение данной работы.

Затраты на приобретения необходимых материалов рассчитаны и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оценка стоимости выполнения работы

Наименование материала	Единицы измерения	Цена за единицу, руб.	Количество единиц	Стоимость материала
КНПЗ опытный	Кг	15800	0,002	31,6
Омский кокс	Кг	17400	0,002	34,8
Мицубиси игльчатый пековый	Кг	10000	0,002	20,0
Спецкокс горьковский	Кг	23000	0,002	46,0
Графит искусственный	Шт	59	8	472
ГЭ-1	Кг	16700	0,003	50,1
Жидкое стекло	Кг	190	0,001	0,19
Халат лабораторный	Шт	500	1	500
Бумага А-4	Шт	3,4	70	238

Итого: 1392,69 рублей

Выводы по главе 4

1 Материальные расходы, на проведение научно-исследовательской работы, составили 1392,69 рублей.

2 Продолжительность проведения исследования составила 46 дней.



## 5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

### 5.1 Техника безопасности

Все работы и мероприятия, проводимые в лаборатории должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.113-82 (2003) ССБТ «Работы учебные лабораторные. Общие требования» о проведении работ в учебных лабораторных.

Все проводимые в учебной лаборатории работы должны быть организованы, чтобы полностью исключить образование взрывоопасных концентраций газо-, паро- и пылевоздушных смесей в объеме всего помещения и в отдельных рабочих зонах.

Преподавательский состав, проводящий лабораторные работы, и учебно-вспомогательный персонал, обслуживающий оборудование в лабораториях, должны проходить обучение, инструктаж и проверку знаний правил безопасного выполнения лабораторных работ.

В учебной лаборатории должны быть утвержденные инструкции по пожарной безопасности и технике безопасности, а также журналы инструктажа. Студенты допускаются к выполнению лабораторных работ только после прохождения инструктажа по пожарной безопасности и безопасности труда в лаборатории в целом и на каждом рабочем месте.

При проведении учебных лабораторных работ должно быть устранено или доведено до безопасных значений величин действие опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003-74.

### 5.2 Безопасность веществ и материалов

Загрязнение воздушной среды практически всегда сопутствует работе в лаборатории. Атмосферный воздух в помещении, с течением времени может изменять свой состав, загрязняясь примесями вредных веществ: газов, паров, пыли, образующихся в процессе проведения лабораторной работы. Попадая в организм человека при дыхании, а также через кожу или пищевод, эти вещества

могут оказывать вредное воздействие. Ухудшение здоровья человека, может проявляться возникновением большого набора острых и хронических симптомов, а также в форме множества специфических заболеваний (слезоточивость, заложенный нос, нехватка воздуха, головная боль, сонливость, концентрация внимания и другие).

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) и подлежать систематическому контролю. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны является обязательным гигиеническим условием обеспечения безопасности труда.

Согласно ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» существуют общие требования, предъявляемые к контролю содержания вредных веществ.

В помещении идентифицируются вещества, которые могут выделяться в воздух рабочей зоны. При наличии в воздухе нескольких вредных веществ контроль воздушной среды допускается проводить по наиболее опасным и характерным веществам, устанавливаемым органами государственного санитарного надзора.

Контроль содержания вредных веществ в воздухе проводится в наиболее характерных рабочих местах. При наличии идентичного оборудования или выполнения одинаковых операций контроль проводится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и на периферии помещения.

Отбор проб должен проводиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях. Зона дыхания – пространство в радиусе 50 см от лица работающего. Отбор проб воздуха на содержание в нем вредных газовых или пылевых примесей проводится несколькими способами: аспирационным, весовым, фильтровальным, способом поглощения.

Периодичность контроля устанавливается в зависимости от класса опасности вредного вещества.

Вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызвать производственные

травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые как в процессе, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» по степени воздействия на организм человека вредные вещества делят на четыре класса:

- 1) Чрезвычайно опасные;
- 2) Высоко опасные;
- 3) Умеренно опасные;
- 4) Малоопасные.

При наличии в воздушной среде одновременно нескольких веществ однонаправленного действия их концентрации должны быть ниже их ПДК.

В данной лаборатории для удаления вредных выделений непосредственно от источника выделения (на рабочем месте) используется местная вытяжная вентиляция (вытяжной шкаф).

### 5.3 Правила безопасности при работе с коксами

Перед выполнением работы, студенты обязаны пройти инструктаж по охране труда на рабочем месте и подробно изучить инструкцию, касающуюся выполнения данной работы.

Все операции по подготовке кокса и графита к термической обработке производятся только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

Необходимо соблюдать все правила техники безопасности при работе с электронагревательными приборами.

При анализах кокса и графита применяется электронагревательный прибор – муфельная печь, с исправным нагревательным элементом

При работе с вышеперечисленными веществами необходимо соблюдать все правила пожарной безопасности; в помещении должны быть средства пожаротушения: песок, асбестовое полотно, огнетушители.

Выгрузку–загрузку материалов из печи производить осторожно в рукавицах и защитных очках.

#### 5.4 Пожаробезопасность

В технологических процессах, проводимых во время НИР, применялись и образовывались горючие и взрывоопасные вещества (коксовая пыль, коксовый газ). При их взаимодействии с воздухом возникала опасность образования горючей смеси, что влекло за собой возможность пожара, как внутри аппаратуры, так и за ее пределами. Причинами пожара могло быть нарушение правил эксплуатации электронагревательных приборов, короткое замыкание.

Для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-95 «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-96 «ССБТ. Взрывоопасность» в научно – исследовательской лаборатории были приняты следующие меры предосторожности:

- поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, приточно-вытяжной вентиляции;
- пожарный инвентарь (ящики с просеянным песком, порошковые огнетушители ОП-5, лопаты, ведра, асбестовое полотно).
- пожарная сигнализация.

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «А» в соответствии СНиП 21-01-97 (1999, с изм. № 2 2002) «Пожарная безопасность зданий и сооружений». Категория «А» характеризуется наличием взрывоопасных технологических процессов, связанных с получением, хранением, применением горючих газов и паров, имеющих нижний концентрационный предел ниже 10 %, с температурой воспламенения меньше 28 °С.

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 (1999) ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-76 (1999) ССБТ «Взрывоопасность». Вероятность пожара в течение года не должна превышать  $10^{-6}$  на человека.

## 5.5 Электробезопасность

Используемое электрооборудование является электроопасным, поэтому химическая лаборатория подпадает под класс помещений с повышенной опасностью.

Источниками такой опасности в лаборатории могут быть: аналитические и технические весы; сушильный шкаф; муфельная печь и электрическая печи, лампа вспомогательного местного освещения. Устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны соответствовать требованиям действующих правил устройства электроустановок, правил технической эксплуатации и техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителями

Мероприятия по защите от поражения электрическим током проводятся в соответствии с положениями нормативной литературы: ГОСТ 12.1.019-79 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты; ГОСТ 12.1.030-81 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление»; ГОСТ 12.1.038-82 (2001) ССБТ «Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов».

## 5.6 Шум

Шум – совокупность звуков различной интенсивности и частоты, неблагоприятно воздействующих на организм человека и мешающих его работе.

Различают ударный шум (ковка, клепка, штамповка и пр.), механический (трение и биение узлов и деталей машин), газо- и гидродинамический (шум в аппаратах и трубопроводах при больших скоростях движения воздуха, газа и жидкости).

При проведении НИР возникает механический шум источником, которого является приточно-вытяжная вентиляция.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ

12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования» и не должны превышать 60 дБ.

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли. Научно-исследовательская работа относится к категории легкой степени напряженности, мощность звука при выполнении работы менее 60 ДБ, это соответствует оптимальным условиям работы

### 5.7 Микроклимат помещения

Параметры микроклимата нормируются согласно ГОСТ 12.1.005-88 (2001) ССБТ «Общие санитарно – гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Показателями, характеризующими микроклимат, являются:

- температура воздуха;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового излучения.

Микроклимат определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности, скорости движения воздуха и теплового облучения. Если сочетание этих параметров не является оптимальным для организма человека, может быть нарушено функциональное и тепловое состояние человека, причем это будет сопровождаться напряжением реакции терморегуляции, ухудшением самочувствия.

При обеспечении допустимых показателей микроклимата температура внутренних поверхностей, ограждающих рабочую зону (стен, пола, потолка и других), или устройств не должна выходить за пределы допустимых величин температуры воздуха.

Источником теплового излучения являются нагретые поверхности муфельной печи.

Из-за длительного воздействия теплового излучения на человека может возникнуть быстрое утомление, снижение работоспособности, тепловой удар,

общее ухудшение самочувствия. В целях профилактики тепловых травм температура наружных поверхностей технологического оборудования или его ограждающих устройств не должна превышать 45 °С. Температура наружной поверхности стенки муфельной печи составляет 40 °С, что соответствует требованиям ГОСТ 12.1.005-88 (2001).

Научно-исследовательская работа, проводимая в лаборатории, относится к категории I б. К этой категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121...150 ккал/ч (140...174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

### 5.8 Производственное освещение

Существует несколько типов освещения: естественное, искусственное и совмещенное. Естественное и искусственное освещение в помещениях должны удовлетворять требованиям СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

Работа, выполняемая в лаборатории, относится к IV разряду зрительных работ, где наименьший размер объекта составляет 0,5 мм.

Естественное освещение в лаборатории осуществляется через оконные проемы. Расчет освещенности проведен в соответствии с нормами СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

В светлое время суток на рабочем месте КЕО должен составлять 1,5 % полученный КЕО 1,7% удовлетворяет требуемым условиям. Нормальное искусственное освещение должно превышать 300 лк, в лаборатории этот параметр составлял 310 лк, что является удовлетворительным показателем.

### Выводы по главе 5

1 Рассмотрены источники опасности и вредные производственные факторы при работе в лаборатории и цехе и даны нормы по безопасной работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Выполнен обзор технической литературы по вопросам структуры и окисления углеродных материалов.

2 Экспериментальными исследованиями реакционной способности нефтяных коксов разной структуры (500 °С) и окисления графитов (850 °С) показано, что повышение совершенства структуры углеродных материалов оказывает ингибирующее действие на процессы окисления.

3 Впервые выявлена принципиальная возможность защиты поверхности электродного графита при температурах 650–850 °С нанесением покрытия из природного графита.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Апалькова, Г.Д. Эксплуатация графитированных электродов на предприятиях металлургического комплекса России. Проблемы и пути их решения / Г.Д. Апалькова, И.И. Просвирина, В.Е. Рощин, В.С. Галян, С.Е. Вдовин // Металлургия, 2002. – № 10. – С. 146–148.

2 Козырев, Н.А. Пофакторный анализ изменения удельного расхода графитированных электродов / Н.А. Козырев, А.Б. Тверской, Т.П. Захарова, Д.Б. Бойков // Электрометаллургия, 2010. – №12. – С. 24–28.

3 Искусственный графит: научное издание / В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.П. Шипков. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

4 Комарова, Т.В. Получение углеродных материалов: учебное издание / Т.В. Комарова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1998. – 90 с.

5 Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Т.И. Габбасов, Т.И. Калимуллин // Территория нефтегаз. – 2011.– №8. – с. 44–48

6 ГОСТ 22898-78. Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартов, 1998. – 14 с.

7 Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей: учебники и учебные пособия для студентов высш. учеб. Заведений / А.К. Мановян. – М.: КолосС, 2004. – 456 с.

8 Мордухович, Б.Ш., Левченко, В.В. Взаимосвязь свойств нефтяных коксов разных марок и графитов на их основе / Б.Ш. Мордухович, В.В. Левченко // Формирование свойств электродного графита: сб. науч. тр. – М.: ГОСНИИЭП, 1991. – С. 5–12.

9 ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – М.: Изд-во Стандартов, 1997. – 14 с.

10 Дыскина, Б.Ш. Каустобиолиты [Текст]: учебное пособие / Б. Ш. Дыскина, К. Р. Смолякова. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2012. – 47 с.

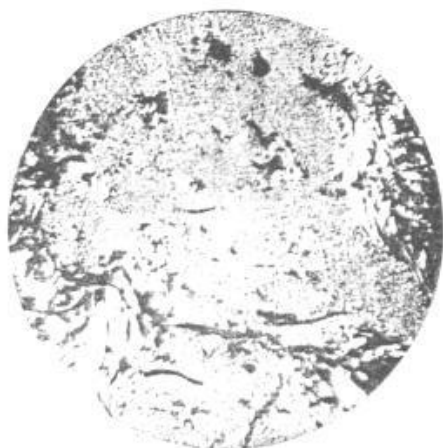
- 11 Привалов, В.Е., Степаненко, М.А. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: «Металлургия», 1981. – 208 с.
- 12 ГОСТ 3213-91. Кокс пековый электродный. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартов, 1992. – 7 с.
- 13 ГОСТ Р 56973-2016. Графитированные электроды для электродуговых печей. Эксплуатация. – М.: Стандартинформ, 2016. – 23 с.
- 14 Кабанова, Т.В. Защита графитированных электродов от окисления: ВКР / Т.В. Кабанова. – Челябинск, ЮУрГУ, 2018.
- 15 ГОСТ 4426-80. Электроды и ниппели графитированные. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартов, 1980. – 24 с.
- 16 Фиалков, А.С. Углеродистые материалы. / А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
- 17 Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: Учебное пособие / Н.Н. Семенов. – М.: Академия наук СССР, 1958. – 686 с.
- 18 Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс. / А.Ф. Красюков. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 163 с.
- 19 Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродистых материалов: Методическое указание. – М.: Ротапринт ЦНИИцветмет, 1982. – 143 с.
- 20 ГОСТ 17818.2-90. Графит. Метод определения гранулометрического состава. – М.: Изд-во Стандартов, 2007. – 6 с.
- 21 ГОСТ 17818.17-90. Графит. Метод определения серы. – М.: Изд-во Стандартов, 1996. – 4 с.
- 22 ГОСТ 22692-77. Материалы углеродные. Метод определения зольности. – М.: Изд-во Стандартов, 2001. – 4 с.
- 23 ГОСТ 27588-91. Кокс каменноугольный. Метод определения общей влаги. – М.: Изд-во Стандартов, 1992. – 7 с.

24 ГОСТ 17818.4-90. Графит. Метод определения зольности. – М.: Изд-во Стандартов, 1990. – 3 с.

25 Мордухович Б.Ш., Мордухович В.Э., Корчажкина О.Ф. Микросопротивление структурных составляющих нефтяных коксов / Сб. научных тр. 3-й Международ. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. – М.– 2004, С. 167.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

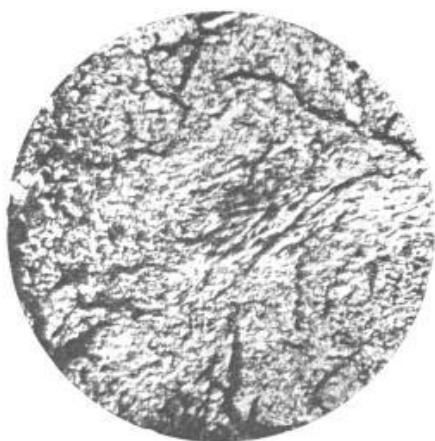
Контрольная шкала микроструктур



Балл 1



Балл 2



Балл 3



Балл 4



Балл 5

Рисунок А.1 – Контрольная шкала микроструктур



Балл 6



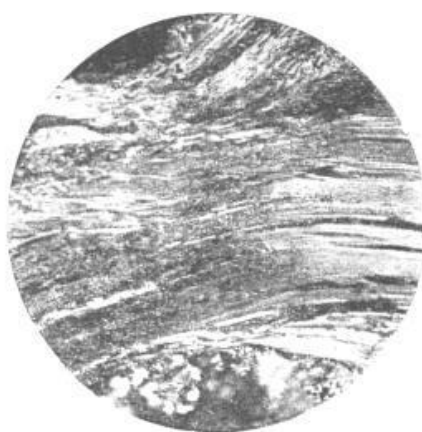
Балл 7



Балл 8



Балл 9



Балл 10

Рисунок А.1 – Контрольная шкала микроструктур

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Градация структурных составляющих в нефтяных коксах

Балл	Характеристика структурных составляющих	Размер волокна, мкм
1	Изотропия (точечная), характеризуется однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей	Менее 3
2	Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами	3–10
3	Мелковолокнистая	10–15
4	Средневолокнистая	15–35
5	Крупноволокнистая (лепестковая) без какой–либо ориентации структурных элементов	35–70
6	Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически	70–200
7	Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200–400
8	Среднеигольчатая с большим размером волокон	400–600
9	Крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм	Более 600
10	Крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм	Более 600