

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«Южно-Уральский государственный университет»

(Национальный исследовательский университет)

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,

\_\_\_\_\_ В.В. Авдин  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА НА  
СВОЙСТВА ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.04.01.2018.110.04.00 ПЗ ВКР

Рецензент, к.т.н., доцент кафедры  
материаловедения и и физико-  
химии материалов

\_\_\_\_\_ Г.М.Рысс  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Руководитель работы, доцент  
кафедры, к.т.н.,

\_\_\_\_\_ Н.П.Нонишнева  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Автор работы,  
студент группы ЕТ-243

\_\_\_\_\_ Г.А.Мухаметшина  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.х.н.

\_\_\_\_\_ К.Р.Смолякова  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Челябинск 2018

## АННОТАЦИЯ

Мухаметшина Г.А. Влияние технологических параметров производства на свойства обожженных анодов – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ – 243, 2018. – 101 с., 36 ил., 49 табл., библиогр. список – 30 наим.

Объектами исследования являлись смесь нефтяных коксов разных поставщиков, отечественный и импортный каменноугольный пек и анодная масса на их основе, а также обожженные и прессованные аноды алюминиевых электролизеров.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров производства на свойства обожженных анодов и выход годной продукции.

Задачи:

- провести статистический анализ физико-механических показателей обожженных анодов для оценки их стабильности;
- провести статистический анализ технологических параметров на операциях прокаливания кокса, смешивания, прессования и обжига для оценки их стабильности ;
- провести статистический анализ выходов годной продукции;
- провести исследования по влиянию грансостава шихты на свойства обожженных анодов и выход годной продукции;
- провести исследования по влиянию свойств пека на свойства и выход годных обожженных анодов.

На качество анодов оказывают влияние не только технологические параметры их изготовления на всех переделах производства, но и свойства сырьевых компонентов.

Учитывая значение влияния свойств сырьевых компонентов и технологических параметров изготовления обожженных анодов на их качество, эксплуатационную стойкость, а также высокую долю анодов в себестоимости алюминия, проведение исследований по влиянию свойств сырья и технологии изготовления на качество анодов, поиск способов повышения качества анодов, является актуальной работой.

В результате проведения статистического анализа выявлено, что физико-механические показатели обожженных анодов, технологические параметры их изготовления имеют широкий диапазон разброса значений, а также отклонения значений от регламентированного уровня, что приводит к увеличению брака прессованных и обожженных заготовок, в основном по трещинам.

Для повышения качества анодов и увеличению выхода годной продукции была проведена корректировка рецептов, в результате чего были достигнуты хорошие результаты по выходу годной продукции при использовании рецепта №7, который и взят за основу.

Исследования по влиянию свойств отечественного и импортного пека на качество и выход годных обожженных анодов необходимо продолжить для улучшения показателей выхода годного и уменьшению брака

## СОДЕРЖАНИЕ

1 АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ И ЗАРУБЕЖНОЙ ИНФОРМАЦИИ ПО ВЛИЯНИЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ НА ИХ КАЧЕСТВО ...	11
1.1 Технология производства анодов и анодной массы для алюминиевых электролизеров .....	11
1.1.1 Сырье для производства анодной массы и обожженных анодов .....	11
Окончание таблицы 4 .....	19
1.1.2 Основные технологические операции производства анодов .....	19
1.2 Влияние технологических параметров изготовления на свойства обожженных анодов.....	23
1.2.1 Влияние гранулометрического состава .....	23
1.2.2 Влияние количества пека на качество анода .....	24
1.2.3 Влияние количества связующего и температуры прокалки кокса - наполнителя.....	27
1.2.4 Влияния скорости нагревания при обжиге .....	30
1.2.5 Влияние температуры обжига .....	33
1.2.5 Влияния качества и количества тонкого помола.....	34
1.2.6 Влияние технологических параметров прессования.....	37
1.2.7.Влияние способа прессования на качество анодов .....	40
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	45
2.1 Объекты исследования .....	45
2.2.1 Определение кажущейся плотности спрессованных и обожженных образцов анодных блоков.....	46
2.2.2 Определение усадки анодных блоков.....	48
2.2.4 Определение механической прочности анодных блоков .....	50
2.2.5 Определение удельного электрического сопротивления .....	51
2.2.6 Определение коэффициента теплопроводности.....	52
2.2.7 Определение газопроницаемости.....	54
2.2.8 Определение реакционной способности с диоксидом углерода .....	55
2.2.9 Определение среднеквадратического отклонения .....	56

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	59
3.1 Статистический анализ качества обожженных анодов.....	59
3.2 Статистический анализ технологических параметров процесса производства обожженных анодов .....	67
3.4 Исследование влияния количества тонкого помола на плотность обожженных анодов и выход годной продукции .....	85
3.5 Исследования влияния свойств пека на свойства и выход годных обожженных анодов.....	91
заключение.....	95
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	98

## ВВЕДЕНИЕ

Аноды алюминиевых электролизеров, как самообжигающиеся, так и предварительно обожженные, играют важнейшую роль в технологии электролитического производства алюминия. В последние годы, практически во всех странах мира, завершается модернизация электролизеров, с переходом их на обожженные аноды. Применение обожженных анодов вместо анодов Седеберга позволяет снизить расход анодов на 30-40%, расход электроэнергии и количество вредных выбросов в атмосферу. Современное производство обожженных анодов оснащено высокотехнологичным механизированным и автоматизированным оборудованием, автоматизированной системой управления технологическими процессами и качеством продукции.

К качеству анодов предъявляются следующие требования [1]:

- минимальное содержание примесей, загрязняющих алюминий и катализирующих реакции окисления анода. Так например ограничения по содержанию натрия и ванадия вызваны тем обстоятельством, что этот элемент является сильнейшим катализатором окисления анода в атмосфере  $\text{CO}_2$  и воздуха. Железо, кремний и сера существенно ухудшают качество алюминия;

- высокая электропроводность для снижения расхода электроэнергии на выпуск алюминия;

- высокая плотность и механическая прочность, обеспечивающая целостность анода в процессе электролиза;

- высокая термическая стойкость в условиях термического нагружения в процессе эксплуатации, определяемая прочностью, теплопроводностью, модулем упругости и коэффициентом термического расширения;

- низкая реакционная способность в токе  $\text{CO}_2$  и воздуха отражает способность анода противостоять химическому воздействию окислительной среды, окислению поверхности анода и осыпанию угольных частиц

Качество анодов зависит от множества факторов, начиная со свойств исходного сырья (нефтяного или пекового кокса, каменноугольного пека).

В твердых углеродных наполнителях (пековом и нефтяном коксах) важно обеспечить низкое содержание зольных примесей и серы, высокую плотность кокса, низкий коэффициент термического расширения. Так, увеличение плотности кокса на 0,12 кг/дм<sup>3</sup> приводит к росту плотности анода на 0,006 кг/дм<sup>3</sup> [2]. Коэффициент термического расширения (КТР) анода, характеризующий термическую стойкость материала, прямо пропорционален КТР кокса. Чем больше КТР анода, тем он менее устойчив к термическому удару и тем больше вероятность образования трещин при эксплуатации анода в электролизере.

Каменноугольный пек-связующее, для обеспечения качества обожженных анодов, должен обладать высоким коксовым числом, низкой вязкостью в интервале температур смешивания анодной массы, высокой смачивающей способностью к коксу. Требуемое количество пека выбирается исходя из необходимости достижения высокой плотности обожженного анода [2, 3].

Кроме свойств сырьевых материалов, на качество анодов оказывают влияние технологические параметры их изготовления на всех переделах производства. При подготовке сортовых фракций заданного гранулометрического состава уменьшение количества крупных фракций в рецепте приводит к деформации анодов. Увеличение количества и удельной поверхности тонкого помола приводит к росту количества пека и растрескиванию анодов при обжиге [2, 4]. Дозирование и смешивание сырьевых компонентов, формование анодов и их обжиг, также оказывают огромное влияние на качество анодов.

Исследованиями установлено, что качество массы, а, следовательно, и качество обожженного анода зависит от температуры и времени смешивания. Повышение температуры смешивания (до температуры выделения летучих веществ из пека), приводит к увеличению плотности обожженного анода. Применение интенсивных смесителей Айриха, также существенно повышает

качество анодов [2]. Способ прессования анодов влияет на формирование пористой структуры и на средний диаметр пор. Так при виброформовании средний диаметр пор составляет 20 мкм, при прессовании выдавливанием 7 мкм. Более крупные поры являются компенсаторами термических напряжений, поэтому виброформованные аноды термически более устойчивы.

Влияние технологических параметров обжига на качество анодов изучено многими учеными [2, 5]. Достижение высокой температуры обжига, применение оптимальных графиков обжига в зависимости от свойств сырья, параметров подготовки массы и параметров прессования обеспечивает высокое качество обожженных анодов.

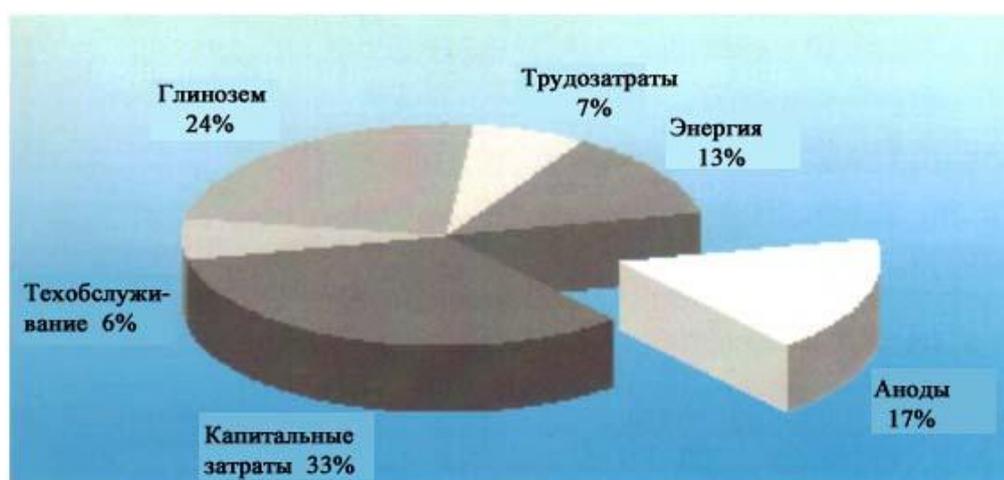


Рисунок 1 Доля обожженных анодов в себестоимости производства алюминия

Учитывая значение влияния свойств сырьевых компонентов и технологических параметров изготовления обожженных анодов на их качество, эксплуатационную стойкость, а также высокую долю анодов в себестоимости алюминия, проведение исследований по влиянию свойств сырья и технологии изготовления на качество анодов, поиск способов повышения качества анодов, является актуальной работой

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров производства на свойства обожженных анодов.

Задачи:

- провести статистический анализ физико-механических показателей обожженных анодов для оценки их стабильности;
- провести статистический анализ технологических параметров на операциях прокаливания кокса, смешивания, прессования и обжига для оценки их стабильности ;
- провести статистический анализ выходов годной продукции;
- провести исследования по влиянию грансостава шихты на свойства обожженных анодов и выход годной продукции;
- провести исследования по влиянию свойств пека на свойства и выход годных обожженных анодов.

# 1 АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ И ЗАРУБЕЖНОЙ ИНФОРМАЦИИ ПО ВЛИЯНИЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ НА ИХ КАЧЕСТВО

1.1 Технология производства анодов и анодной массы для алюминиевых электролизеров

1.1.1 Сырье для производства анодной массы и обожженных анодов

Как и все электродные изделия, аноды изготавливают на основе пекококсовых композиций, т.е. из смеси пека (связующего) и кокса (наполнителя). В качестве добавок в шихту используют огарки анодов после очистки от электролита и чугуновой заливки, а также бой брака зеленых заготовок и блоков после обжига. Выбор этих видов сырья является не случайным [6, 30].

Во-первых, пек и кокс имеют низкую зольность (менее 0,5 %), а это важно при электролитическом производстве алюминия, т.к. вредные примеси в виде металлов Fe, Zn, Cu, Si снижают качество алюминия.

Во-вторых, анод, изготовленный из данных 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 высокими термостойкими свойствами, и это позволяет использовать изделия в химически агрессивной среде и при температуре 950...1000 °С.

Выбор исходных материалов (пек и коксов) является наиболее сложной задачей подготовки производства, т.к. от этого зависит качество продукции. Свойства пек и коксов существенно зависят от того, из каких продуктов нефтепереработки или коксохимии они получены [7].

В настоящее время в качестве связующего применяется каменноугольный пек, представляющий собой остаток от разгонки каменноугольной смолы [8].

Каменноугольный пек – это многокомпонентная смесь многоядерных углеводородов и гетероциклов (сера, азот, кислород). Основными структурными группами, входящими в состав пека являются: карбоиды, карбены, асфальтены и мальтены [9].

Производство пека осуществляется путем дистилляции каменноугольных смол на агрегатах различных конструкций. Основным фактором, способствующим стабилизации качества пека, являются постоянство смолы и соответствие ее требованиям [6].

Составом и строением различных структурных групп определяются физические и физико-химические свойства пеков. Одним из обобщающих показателей этих свойств 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 нарушении процесса смолоразгонки или о попадании в пек сырых смол, низкокипящих фракций, в результате чего анодная масса из такого пека вспучивается и 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 [6].

Наиболее важными для технологических целей свойствами пека являются температура размягчения, вязкость, коксуемость, смачиваемость, спекаемость, а также количество золы и серы.

1) Температура размягчения – одна из важнейших характеристик пека [8]. Характеризует пластические свойства пека, ею определяется температурный режим процесса производства электродных изделий на разных стадиях. Данный показатель не является критерием для определения цементирующих свойств в процессе обжига [9].

2) Вязкость пека. Значение ее необходимо для контроля распределения связующего материала при смешении с наполнителем, а также в процессе прессования электродных изделий. Вязкость каменноугольного пека независимо от температуры размягчения определяется температурой нагрева и свойствами пека. При повышении температуры вязкость уменьшается и наблюдается переход в эластичное, а затем в вязкотекучее состояние (рисунок 2) [10].

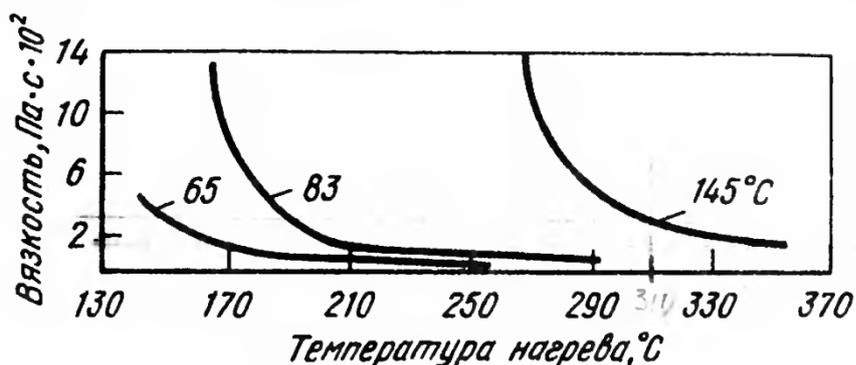


Рисунок 2– Зависимость вязкости пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

3) Коксуемость или коксовый остаток обуславливает качество изделий – их пористость, механическую прочность, влияет на расходный коэффициент сырья на единицу готовой продукции, поэтому для получения анодной массы высшего сорта необходимо использовать пек с высоким выходом кокса (65-69%).

4) Способность пека к спеканию материала определяется показателем спекающей способности или индексом Рога. Спекающая способность связующего является обобщающей характеристикой связующего, проявляется в процессе

формирования анода или обжига электрода: оно должно цементировать отдельные зерна сухой шихты, выполняя роль коксовых мостиков.

5) Смачивающая способность оценивается по краевому углу смачивания каплей пека подложки при медленном подъеме температуры. Угол смачивания определяется путем фотографирования капли в процессе ее растекания. Хорошее смачивание является необходимым условием прочного адгезионного соединения и высоких показателей физико-механических свойств композиционного материала.

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 ( $\alpha$ – фракция), %, не менее	31
3 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ – 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

Наименование показателя	Требования
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, является конечным продуктом глубоких превращений нефтяных углеводородов при термической деструкции. Качество кокса во многом определяет технологию, экологию и экономику производства алюминия [11].

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 [13]

Потребитель	Удельный вес, %
Производство электродов	15,6

Потребитель	Удельный вес, %
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 и удаления гетероатомов 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 [11].

Главными показателями качества нефтяного кокса являются содержание серы, золы, влаги, выход летучих веществ, гранулометрический состав, механическая прочность [15]. Содержание серы в коксе допускается не более 1,5 %. Зола нефтяного кокса состоит из: 4...24 %  $\text{SiO}_2$ ; 8...30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5...15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6...12 %  $\text{CaO}$ ; 3...8 %  $\text{MgO}$ ; 2...18 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,03...0,16 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 1...17 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 1,5...3,0 %  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Коксы классифицируют по пригодности для использования в производстве анодов и анодной массы (таблица 3).

Коксы I группы имеют анизотропную структуру, они малопригодны для анодного производства из – за физических характеристик зерна. Обожженные аноды при обжиге и эксплуатации дают отрицательный результат.

Коксы II группы применяют для анодного производства. Внутри этой группы выделяют материалы с более высокими и более низкими характеристиками это зависит 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 используют.

Коксы IV также не применяются 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 [6].

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

Показатель	Группа кокса			
	I	II	III	IV
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 <sup>3</sup> – не менее	2,08	2,05	2,05

Показатели	Новоуфимский	Волгоградский	Пермский
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 Основные технологические операции производства анодов

Современное электродное производство на алюминиевых заводах представляет собой самостоятельное производство с разветвленной транспортно – технологической схемой и автоматизированной системой управления технологическими процессами [6].

На рисунке 3 представлена транспортно – технологическая схема производства анодной массы для самообжигающихся анодов с системой непрерывного дозирования исходного сырья и смешения исходной массы.

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 порошок 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.

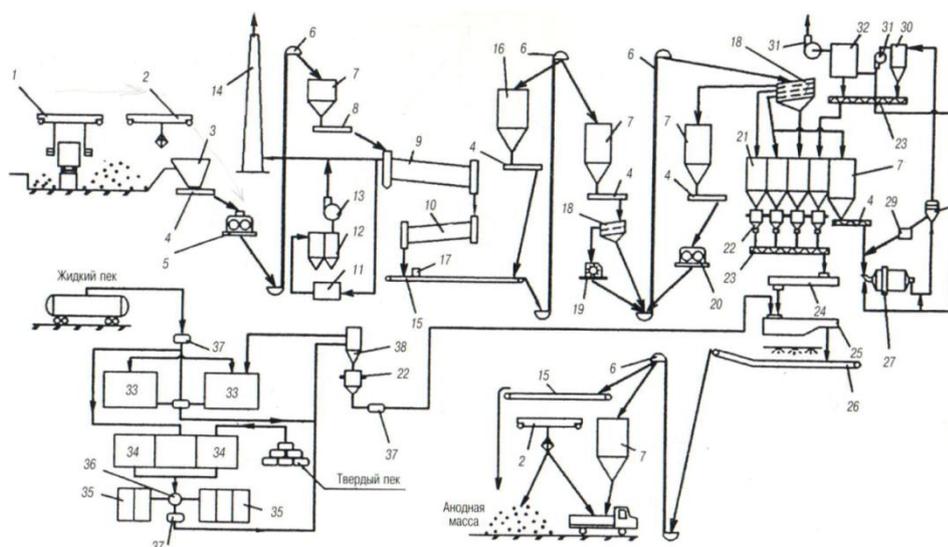


Рисунок 3 – Транспортно – технологическая схема производства анодной массы при непрерывном смешении:

1 – кран мостовой специальный; 2 – кран грефейный; 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 4 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 отсева и проходят дробление в конусной дробилке 4. По системе транспорта 5 весь материал направляется на II стадию дробления и отсева 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 – дозировочную 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.

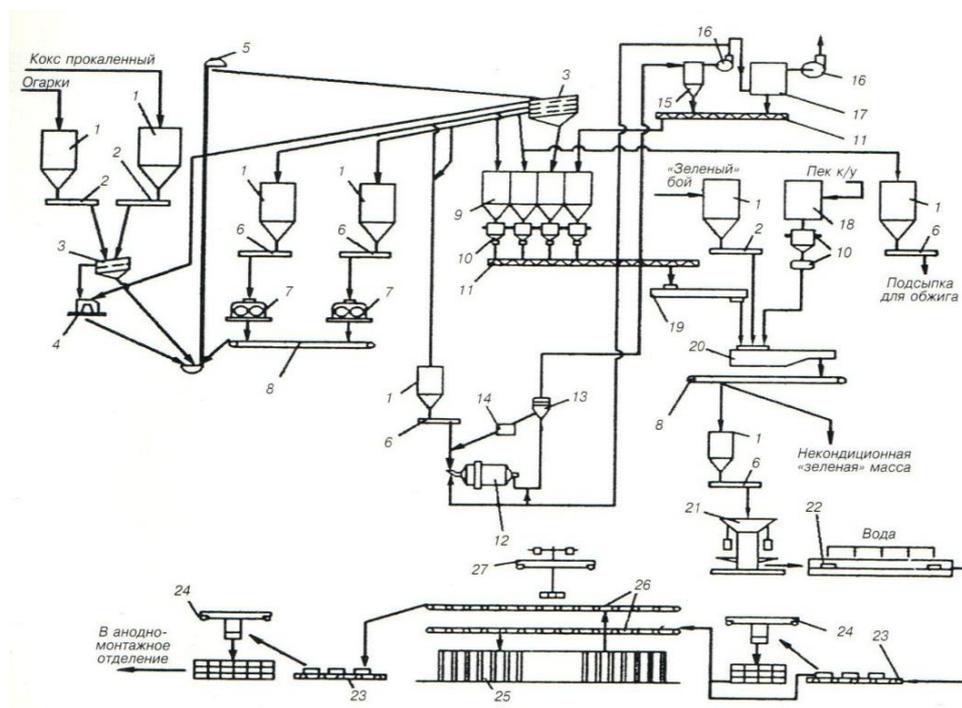


Рисунок 4 – Транспортно – технологическая схема производства обожженных анодов:

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

## 1.2 Влияние технологических параметров изготовления на свойства обожженных анодов

### 1.2.1 Влияние гранулометрического состава

Электродные изделия изготавливают из сыпучих материалов со специально подобранным гранулометрическим составом, в который входят и крупные и мелкие фракции. Крупность и состав фракций определяет большинство свойств анода, влияет на качество готового продукта, а также на эксплуатационные характеристики.

При составлении анодной массы применяются следующие фракции шихты [6]:

1) Грубая фракция размер которой 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. Многочисленные исследования говорят о том, что увеличение размера зерна крупной фракции способствует усадке анода, препятствуют образованию макро- и микротрещин, уменьшает образование угольной пены и удельный расход углерода. Размер зерна крупной фракции для обожженных анодов составляет 12...15 мм. Дальнейшее увеличение размера зерна невозможно из-за роста закрытой пористости крупного зерна и из-за возможного снижения объемной плотности анода. Также нужно 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) размер частиц от 0,16 до 10-40 мкм [6]. При содержании в шихте 45...50 % пыли наблюдается минимальный выход угольной пены и наименьший расход анода при электролизе. Плотность необожженного анода возрастает с увеличением содержания пыли, т.к. частицы

пыли не имеют пористости и способствуют лучшей упаковке шихты. Также было обнаружено, что использование пылевой фракции кокса с повышенной удельной поверхностью способствует улучшению некоторых свойств обожженного анода, в том числе механической прочности и плотности[2]. Пылевая фракция компенсирует все дефекты укладки зерен наполнителя [6].

Влияние гранулометрического состава наполнителя сказывается в том, что с ростом дисперсности наполнителя возрастают общая поверхность и, как следствие, выход кокса из связующего, прочность изделия. Однако чрезмерное диспергирование приводит к неполной смачиваемости наполнителя связующими, при этом снижается прочность изделия. В случае же увеличения количества связующего возникает опасность вспучиваемости за счет большого выхода летучих веществ и последующей усадки из-за значительной потери массы с летучими компонентами.

Оптимальный гранулометрический состав подбирается экспериментальным путем; диаметр частиц наполнителя составляет: для антрацита – 1мм и меньше, графита – менее 100 мкм, остальных наполнителей – в этом интервале.

Влияние формы частиц на плотность анодов не исследовалось из-за трудностей, связанных с выделением частиц определенной формы [2].

Правильно выбранное соотношение между процентом крупных и мелких фракций кокса в грансоставе шихты определяет баланс между механической прочностью и остальными параметрами обожженного анода.

### 1.2.2 Влияние количества пека на качество анода

Важнейшей функцией связующего материала является связывание частиц твердой фазы, чтобы получить качественное изделие. Это возможно при хорошей смачиваемости и смазке частиц кокса и при заполнении пеком его пор. Пек покрывает твердые частицы во время смешивания и обеспечивает спрессованному обожженному изделию сохранение его формы [2]. Роль связующих очень велика. Качественные характеристики изделий,

их эксплуатационная стойкость, а также эффективность производства во многом зависят от того, насколько правильно выбран тип связующего [9].

Избыточное содержание пека приводит [2]:

- к расплыванию изделия;
- к избыточной усадке;
- к деформации ниппельных отверстий;
- к образованию трещин (из-за выделения летучих);
- к прилипанию материала упаковки на стадии обжига.

Недостаток пека вызывает избыточную пористость и поэтому изделие может иметь:

- плохие механические свойства;
- малую кажущуюся плотность;
- плохую сопротивляемость окислению;
- высокое электросопротивление.

Количество связующего определяют:

- методологией процесса;
- характеристиками связующего;
- поверхностью твердой фазы (пористостью и величиной) пор;
- гранулометрическим составом твердой фазы;
- требуемой одинаковостью режима (определяемой смешиванием и формованием).

Связующее должно обеспечивать:

- хорошую смачиваемость поверхности твердой фазы, чтобы покрыть частицы, внедриться в поры и связать массу.
- 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. Оптимальное содержание связующего после исследований влияния количества пека на качество обожженных анодов было принято 16...17%, содержание обожженных возвратов при этом составило 18 % [2, 6].

Минимальное количество связующего в массе определяется способом и условием формования, т.к. формуемость массы улучшается с увеличением в ней количества связующего, но важно, чтобы прессование проводилось при соответствующей температуре.

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.

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
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

Количество связующего оценивается технико-экономическими показателями и технологичностью приготовления изделий. Его должно быть достаточно для достижения пластичности при прокаливании с образованием коксовых структур.

### 1.2.3 Влияние количества связующего и температуры прокалики кокса - наполнителя

Многие авторы изучали влияние количества связующего и температуры прокалики кокса-наполнителя на свойства заготовок в процессе обжига.

Увеличение количества связующего и снижение температуры прокалики кокса приводят к увеличению доли свободного, неструктурированного пека, что в свою очередь приводит к росту, относительного удлинения в интервале температур до 300 °С (недопрокаленный кокс имеет меньшую величину адсорбции и менее упругий) [15]. Анализ линейных изменений образцов в процессе нагрева (см. рисунок 5) показывает, что независимо от температуры прокалики кокса наполнителя с увеличением количества связующего возрастает абсолютное значение максимального удлинения при нагревании до 200...250 °С. Скорость удлинения также растет с увеличением количества связующего, причем наиболее интенсивно у заготовок с температурой прокалики кокса 700 °С. Увеличение количества продуктов пиролиза при низкой газопроницаемости образцов приводит к повышению давления, создаваемого ими, а соответственно и удлинения в интервале температур 250...450°С. В период усадки полукокса из-за повышенного количества коксового остатка из связующего интенсивно проявляются усадочные напряжения, возникающие из-за разнонаправленности объемных изменений кокса-наполнителя и кокса-связующего [15, 16].

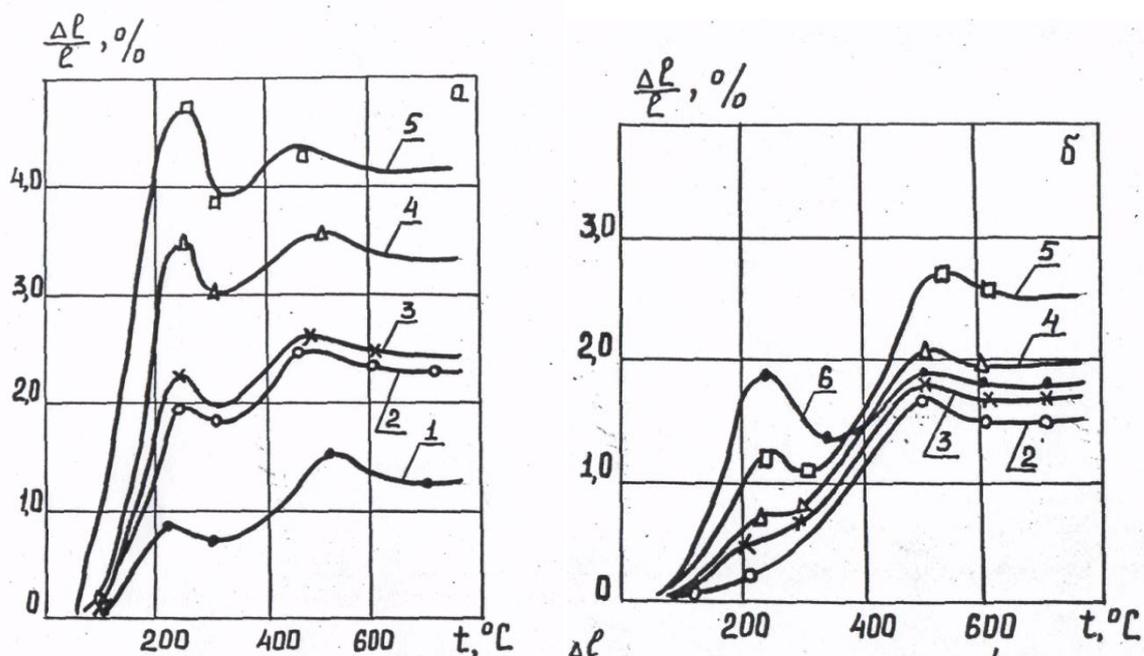


Рисунок 5 – Зависимость относительного удлинения от температуры обжига образцов на основе кокса-наполнителя, прокаленного до 700 °С (а), 1300 °С (б).

Количество пека в массе, %: 1 - 19, 2 - 20, 3 - 21, 4 - 22, 5 - 23, 6-24.

Таким образом, с ростом количества связующего в массе и уменьшением температуры прокалики кокса угар и усадка заготовок увеличиваются. Физико-механические показатели обожженных и графитированных заготовок резко уменьшаются при отклонении содержания связующего от оптимального значения, особенно с использованием недопрокаленного кокса (рисунок б).

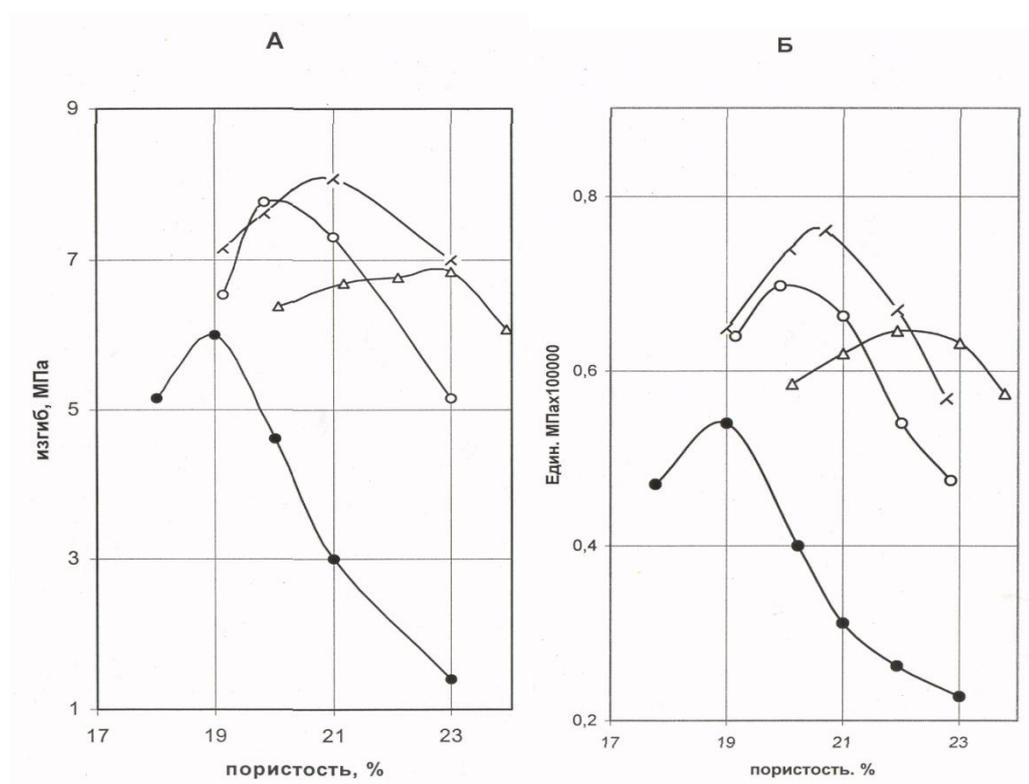


Рисунок 6– Зависимость мехпрочности (А), модуля упругости (Б) графита от количества пека в массе.

Температура прокалики кокса, °С: • – 700, ° – 900, x – 1000, Δ – 1300.

Объемное соотношение наполнителя и связующего существенно определяют структуру всей композиционной системы. По исследованиям влияния содержания пека на качество «зеленых» и обожженных анодов установлено, что оптимальным считается содержание 16...17%. Однако в последние годы это значение стало

существенно меньше (13,5...14,5%), что привело к получению «зеленых» и обожженных анодов лучшего качества [17, 18].

#### 1.2.4 Влияния скорости нагревания при обжиге

Скорость нагревания оказывает различное влияние на свойства спекаемых изделий в отдельных температурных интервалах. Разработка рационального температурного графика обжига, т.е. оптимального темпа подъема температуры на каждой из четырех стадий обжига является важным условием получения высокого качества обожженных анодов при минимальных энергетических затратах [8, 18, 19, 20, 21].

Основанием для разработки графика обжига служат данные исследования процесса газовыделения, дилатометрические исследования и результаты анализа готовых обожженных анодов, полученных при различных режимах обжига.

Экспериментально установлено, что рост температурного перепада происходит после размягчения связующего и снижение – после его охлаждения. В этом интервале температур изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние [21].

Режим обжига должен обеспечить минимальный подъем температур в интервале 250...550 °С, когда происходят интенсивное выделение смолистых и образование коксовой структуры анода. Замедленный подъем температуры в указанной области, так же, как и наличие восстановительной атмосферы в камерах печи, способствует снижению потерь углерода и формированию более упорядоченной структуры углерода.

Следует отметить, что если до 500...550°С происходят весьма глубокие процессы дистилляции пеков с большой потерей массы, значительные усадочные процессы и физико-химические преобразования в структуре самого пека, то в последующих интервалах и особенно после 800 °С преобладают относительно простые процессы дегидрирования и умеренной усадки. Зона высоких температур (600...1100°С) характеризуется структурными преобразованиями в решетке полукокса при интенсивном дегидрировании

материала. Двух-трехкратное увеличение темпа нагрева уже не может отрицательно повлиять на результаты обжига, так как потери углерода в этой температурной зоне практически не наблюдаются. Таким образом, если в начальной стадии лучшие результаты получены при темпе нагрева  $7...8^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ , то после  $600^{\circ}\text{C}$  темп нагрева может быть повышен до  $15...20^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  без ущерба для качества. С точки зрения предотвращения деформации анодов, темп нагрева в наиболее опасной области температур  $120...350^{\circ}\text{C}$  должен быть предельно снижен [22, 23].

Исследования автора [24] показали влияние темпа подъема температур  $\nu_T$  на плотность обожженного анода  $\delta_B$ , при плотности образца «зеленого» анода  $\delta_G$ , изменение объема образца  $\Delta V$  и потерю массы  $\Delta P$  при обжиге (таблица 6)

Таблица 6 – Влияние темпа подъема температур на свойства обожженного анода

$\nu_T, ^{\circ}\text{C}/\text{ч}$	$\delta_G, \text{г}/\text{см}^3$	$\delta_B, \text{г}/\text{см}^3$	$\Delta V, \%$	$\Delta P, \%$
5	1,55	1,49	-1,9	-5,7
10	1,54	1,47	-0,7	-5,2
20	1,55	1,44	+0,4	-6,7
40	1,55	1,40	+1,9	-8,0
120	1,54	1,37	+2,8	-8,6

Указанный темп нагрева выдерживался на весь период обжига, включая интервал до  $600^{\circ}\text{C}$ . Из представленных данных следует, что повышение темпа нагрева ведет к заметному ухудшению качества анода. С увеличением темпа подъема температуры снижается полезное использование углерода, происходит вспучивание образцов и падение их объемной плотности. Если уровень нагрева слишком высокий, то в аноде возникают трещины во время процесса обжига. Если уровень нагрева будет слишком высоким в отношении только небольшого количества, результат будет менее заметным, но почти таким же вредным в отношении соответствующих свойств анода [25, 29].

Чем выше скорость подъема температуры в анодах, тем больше температурный перепад в объеме заготовки, тем неравномерней усадка, выше внутренние напряжения, которые при низких температурах могут вызвать пластические деформации, а при высоких — растрескивание. Из коксохимии известно, что с увеличением скорости нагревания топлива уменьшается выход коксового остатка и увеличивается выход летучих продуктов. Переноса это положение на процесс обжига, можно объяснить и снижение прочности при спекании, и повышенную пористость при увеличении скорости обжига. Однако в различных температурных интервалах графика обжига влияние скорости нагрева различно [8].

Влияние скорости нагрева на временное сопротивление на изгиб и на удельное электросопротивление обожженных анодов представлено на рисунках 7.

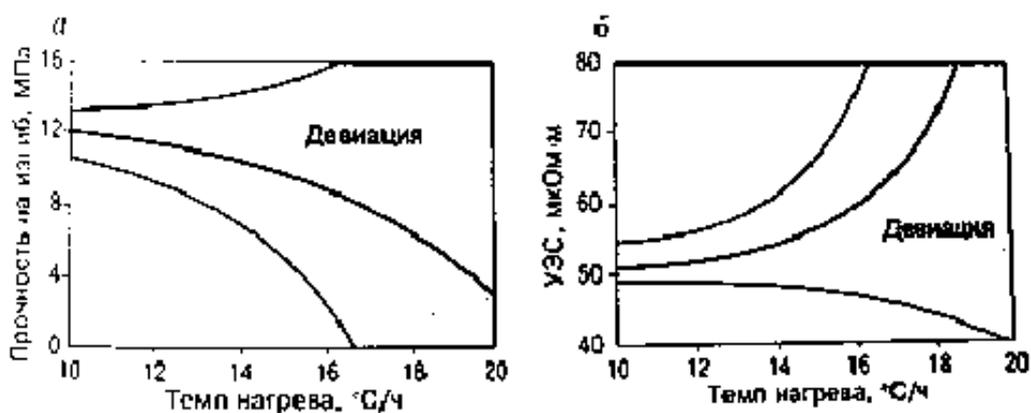


Рисунок 7 – Влияние темпа нагрева на временное сопротивление на изгиб (а) и на удельное электросопротивление (б) обожженных анодов.

С повышением темпа нагрева обжигаемых изделий их механическая прочность снижается, а удельное электросопротивление возрастает. Кроме того повышается так называемая девиация, или статистический разброс измеряемых показателей. Т.е. повышенный темп нагрева способствует возникновению многочисленных факторов, вызывающих вспучивание образцов, образование микро- и макротрещин, градиента плотности и др [6, 25].

Таким образом, для получения качественной продукции выбирается различная скорость нагревания при спекании в отдельных температурных интервалах. Температурный режим должен быть таким, чтобы изделие равномерно прогревалось, из связующего образовалось максимальное количество кокса, а градиент усадки был бы минимальным. Продолжительность обжига пропорциональна размерам изделий и для мелких частиц (около 100 мкм) составляет 100...200 часов, для крупных – более 400 часов. Общая продолжительность спекания при производстве углеграфитовых изделий электротехнического назначения находится в пределах 80...420 часов [21].

### 1.2.5 Влияние температуры обжига

Оптимальная температура обжига является характерным параметром, который зависит от множества переменных, таких как свойства анодного сырья, характеристики сырого анода, конфигурация и состояние обжиговой печи, производительность системы сжигания и ограничение выбросов. Определение оптимальной температуры обжиг очень индивидуально, она зависит от заводских условий [26].

С этим показателем связывается степень завершения реструктуризации решетки углерода и готовности анода к использованию в алюминиевом электролизере. Важно знать, как отразится завершающая температура обжига на основные технологические свойства готового анода. Именно эта оценка и должна стать критерием для выбора конечной температуры обжига [6].

В производственной практике на большинстве отечественных и зарубежных предприятий за норму принята конечная температуры обжига в интервале 1050...1100 °С [6].

Температура обжига имеет большое значение для следующих свойств анода [25]:

- химическая активность  $\text{CO}_2$ ;
- химическая активность воздуха;
- теплопроводность.

Ниже в таблице 7 представлено изменение свойств обожженных анодов в зависимости от температуры обжига при продолжительности обжига 396 ч.

Таблица 7 – Изменение свойств обожженных анодов в зависимости от температуры обжига

Температура обжига, °С	563	677	814	863	990
УЭС, Ом*мм <sup>2</sup> /м	145	73,8	65,7	53,3	54,0
Разрушаемость в токе СО <sub>2</sub> , мг/(см <sup>2</sup> *ч)	63,8	67,0	43,7	36,8	38,0

Представленные результаты показывают четкую зависимость свойств обожженных анодов от температуры. Аноды обожженные при более низких температурах, имеют большие значения удельного электросопротивления и разрушаемости в токе СО<sub>2</sub> [8].

#### 1.2.5 Влияния качества и количества тонкого помола

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.

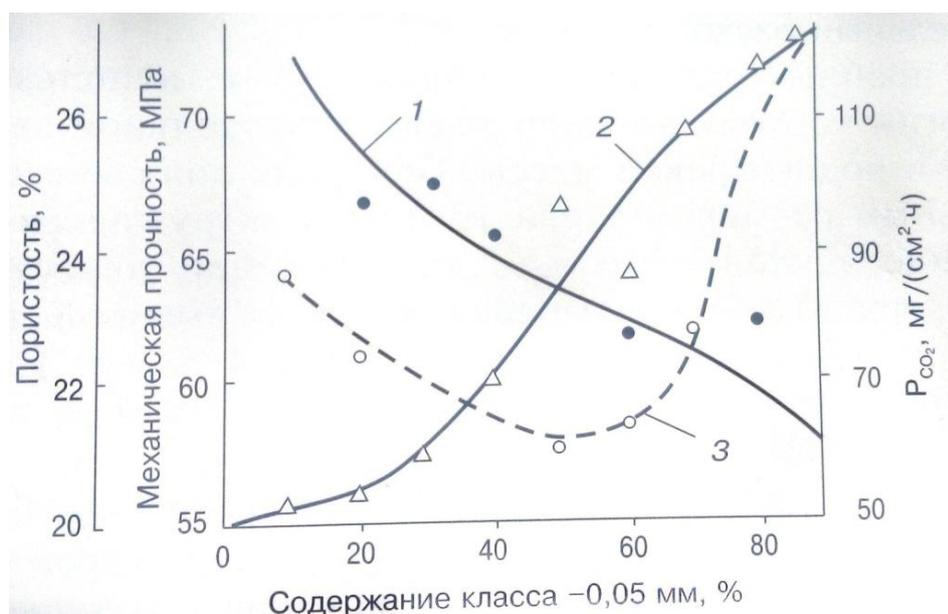


Рисунок 8 – Влияние содержания класса -0,05 мм во фракции кокса – 0,08 мм на свойства обожженного электрода:

1 – пористость, 2 – механическая прочность; 3 – разрушаемость в атмосфере CO<sub>2</sub>

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

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 см<sup>2</sup>/г. При этих значениях удельной поверхности уменьшается пористость, УЭС, а прочность и разрушаемость в атмосфере CO<sub>2</sub> увеличиваются [6].

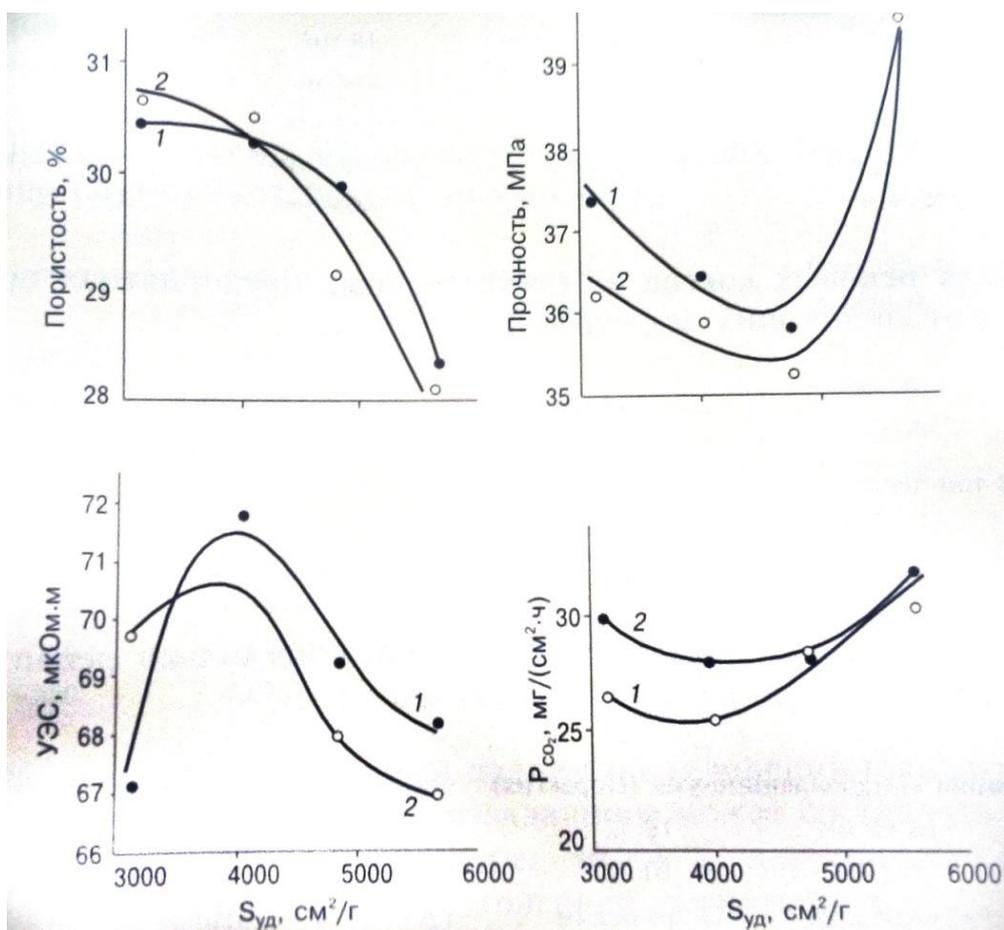


Рисунок 9 – Влияние удельной поверхности тонкого помола на свойства анодной массы:

1 – 30 %; 2 – 33 %

В гранулометрическом составе шихты при производстве анодов содержится до 40% тонкого помола, поэтому количество тонкого помола и его удельная поверхность влияет на плотность упаковки шихты и на количество пека в рецепте.

Увеличение тонкости пыли имеет следующее прямое воздействие на анодную массу [27]:

1. Формульное выражение:

- Увеличивается совокупность сухой площади поверхности;
- Увеличивается объема сыпучих материалов;
- Изменяется классификация частиц по размерам;
- Увеличивается спрос на пек;

## 2. Параметры обработки

- Снижается мощность шаровой дробилки;

## 3. Технические характеристики массы

- Увеличение вязкости;

При уменьшении среднего размера частиц пылевидной фракции, фактическое содержание пыли может быть сокращено без неблагоприятного воздействия на большинство свойств анода при использовании мощных машин уплотнения. Это уменьшает увеличение площади поверхности и, таким образом, ограничивает необходимое увеличение в составе пека. Снижение содержания пыли является желательным для работы шаровой дробилки. Пропускная способность шаровой дробилки зависит от требуемой степени тонкости, и она будет уменьшаться по мере увеличения степени тонкости помола.

Производство анода с использованием тонкой пыли и с помощью оптимизированных условий обработки имеют следующие преимущества в плане качества анода по сравнению с традиционными рецептурами:

- более низкая воздухопроницаемость;
- более высокая плотность;
- низкое удельное электрическое сопротивление;
- более высокая прочность [27].

### 1.2.6 Влияние технологических параметров прессования

Процесс прессования характеризуется тремя основными показателями - давлением, температурой и временем выдержки. Изменение этих технологических параметров сказывается не только на длительности технологического цикла прессования, но и на качестве готовых изделий [28].

- Температура прессования.

Как правило, повышение температуры прессования позволяет снизить продолжительность цикла прессования и способствует повышению физико-механических и электрических свойств изделий, однако повышение температуры

выше определенного предела ведет к преждевременному отверждению, деструкции материала (полимера и других ингредиентов композиции), повышенному выделению газообразных продуктов. Поэтому выбор температуры прессования изделия (в пределах рекомендованного для каждого типа пресс-материала диапазона температур переработки) зависит от скорости отверждения материала, содержания влаги и летучих, текучести, а также от конфигурации изделия, конструктивных особенностей пресс-формы и выбранной технологии прессования.

Материалы с высокой скоростью отверждения и низкой текучестью прессуют при пониженных температурах. Аналогично, температуру прессования необходимо снижать, если процесс формования изделия длится долго. При пониженной температуре проводят прессование нетаблетированных порошков, так как перегрев поверхности формы может привести к преждевременному отверждению наружного слоя материала и окрашенных пресс-материалов, особенно светлых тонов.

Применение предварительного подогрева, подпрессовки, а также использование таблеток позволяет поднять температуру прессования, особенно если конфигурация прессуемых изделий несложна. С ее повышением уменьшается время выдержки изделия в прессе и снижается удельное давление прессования, однако при этом быстро снижается текучесть пресс-материала, что налагает известные температурные ограничения, особенно при изготовлении тонкостенных изделий. Прессование при повышенной температуре способствует улучшению внешнего вида пресс-изделий, поверхность становится блестящей и глянцевой, но дальнейший ее рост приводит к ухудшению внешнего вида – на поверхности будут возникать вздутия, трещины.

Другим неприятным следствием повышения температуры прессования является увеличение усадки. Следует также иметь в виду, что процесс отверждения, протекающий как экзотермическая реакция, сопровождается выделением довольно значительного количества тепла. Его влияние становится

особенно заметным с ростом габаритов изделия (в первую очередь толщины) и увеличением содержания связующего. Выделение этого тепла способствует повышению температуры в материале, которая при достаточной толщине может заметно превысить температуру формы. Этот момент также необходимо учитывать при выборе температуры прессования.

– Давление

С момента соприкосновения опускающегося плунжера с поверхностью материала в форме возникает давление, оно заставляет вязко-пластичный материал растекаться, заполняя полость формы, и достигает наибольшего значения в момент окончательной остановки пуансона после смыкания формы.

Усилие, развиваемое прессом, расходуется на трение материала при течении в форме, на преодоление внутреннего давления газообразных продуктов отверждения и летучих. Обычно для характеристики режима процесса используют удельное давление прессования, то есть усилие, приходящееся на единицу площади прессования. Под площадью прессования понимают площадь проекции изделия на плоскость разъема пресс-формы. Большое влияние на величину удельного давления имеет текучесть пресс-материала. Волокнистые и слоистые пресс-материалы, отличающиеся особенно низкой текучестью, требуют наибольшего удельного давления при прессовании; с ростом текучести удельное давление снижается.

Повышенное удельное давление необходимо и при прессовании материалов с высокой скоростью отверждения, так как в этом случае вязкость нарастает в процессе формования очень быстро, и изделие может не успеть оформиться полностью.

Повышение температуры, применение предварительного подогрева позволяет значительно снизить удельное давление прессования (до 40...70%).

Важнейшее значение при выборе давления прессования имеет форма изделия, его размеры и конструкция.

С ростом высоты изделия удельное давление увеличивают, особенно если изделие имеет тонкие стенки, перегородки и т. д. Удельное давление возрастает при увеличении габаритов изделия и уменьшении толщины стенок.

Большое влияние на величину удельного давления оказывает тип пресс-формы и ее конструкция - величина зазоров, количество гнезд, а также степень ее износа.

Прессование при недостаточном давлении ведет к появлению недопрессовок, увеличению грата, ухудшению внешнего вида и другим видам брака.

#### 1.2.7. Влияние способа прессования на качество анодов

Существует два основных промышленных метода прессования анодов [2, 6]:

##### 1) Гидростатическое прессование:

Пресс включает в себя одноконтатный поршень на стационарной верхней раме и донный гидравлический цилиндр.

Параметры, которые могут меняться при работе прессы:

- давление;
- действие прессования (одиночное или множественное);
- использование вакуума;
- температура прессования.

Анод подвергается давлению в течение нескольких секунд. Цикл формования занимает от 30...60 с при удельном давлении от 100...500 Бар. Температура прессования немного выше температуры размягчения пека.

##### 2) Вибропрессование:

Вибрационный цикл длится около 55...115 с, поэтому производительность установки меньше. Температура массы во время формования составляет от 130...160°C. Технологическая частота равна 1300...1600 циклов в секунду.

Аноды высокого качества могут быть получены при использовании обоих методов. Очень важно поддерживать оптимальную температуру формования.

При формовании должна обеспечиваться возможность перегруппировки частиц пека для достижения структурной целостности анодного блока. Пек должен проникнуть в тонкие поры.

Оба метода формования имеют свои преимущества и недостатки в зависимости от применения (таблица 8).

Таблица 8 – Преимущества и недостатки систем формования

Параметр	Гидростатическое прессование	Вибропрессование
Качество анода	Лучшая газопроницаемость. Более высокая подверженность к расслоению и образованию трещин	Лучшее удельное электрическое сопротивление и прочность на изгиб
Обслуживание	-	Более интенсивное за счет движений при вибрации
Зависимость процесса	Зависит от параметров, влияющих на упругость анодной массы	Зависит от параметров, влияющих на вязкость анодной массы
Охлаждение анодной массы	Необходимо иметь систему охлаждения	Более гибкие возможности охлаждения
Охлаждение анода	Требует минимального охлаждения	Необходимо иметь систему охлаждения
Размер анода	Преыдушие ограничения на размер анодов за счет размеров существующего оборудования	Ограничений не имеется
Пропускная способность	Более короткий цикл	Часто ограничивает пропускную способность процесса

На основании таблицы 8, можно сделать вывод, что основное различие формовочного оборудования заключается во влиянии на конечное качество анода.

По данным различных предприятий следует, что, несмотря на то, что оба типа анода могут иметь одинаковый показатель кажущейся плотности, аноды после вибрации имеют меньшее удельное электрическое сопротивление и прочность на изгиб, а прессованные аноды характеризуются более низкой газопроницаемостью. Показатели реакционной способности близки у обоих типов анодов, любые отклонения могут быть вызваны различиями плотности. Качество анодов после вибрации меняется намного быстрее при изменениях параметров процесса в сравнении с прессованными анодами, т.е. технологические операции оказывают влияние на качество анодов после вибрации.

Качество прессованных анодов в большей мере зависит от состава или свойств исходных материалов, чем от условий смешивания и формования. Аноды, полученные с помощью вибрации, чувствительны к переменным оборудования – к температуре и частоте, которые влияют на вязкость массы, а также к свойствам исходных материалов, содержанию пека и составу массы.

Влияние параметров формования на качество анода проявляется индивидуально для каждого отдельного механизма. Прессованные аноды реагируют на параметры формования таким же образом, как и аноды, приготовленные вибропрессованием, при существенном снижении давления формования.

Выводы по разделу один

1 Основными видами сырья при производстве обожженных анодов являются нефтяные и пековые коксы, каменноугольный пек. Свойства коксов и пеков, зависят от способов их получения, и оказывают большое влияние на качество готовой продукции.

2 Анализ литературных данных показал, что технологические параметры подготовки массы (гранулометрический состав, количество пека и тонкого

помола, процессы дозирования, смешивания, формования анодов, обжиг) оказывают большое влияние на свойства обожженных анодов

3 Влияние гранулометрического состава наполнителя сказывается в том, что с ростом дисперсности наполнителя возрастают общая поверхность, выход кокса из связующего, прочность изделия. Но чрезмерное диспергирование приводит к неполной смачиваемости наполнителя связующими, при этом снижается прочность изделия.

4 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.

5 Увеличение количества связующего и снижение температуры прокаливания кокса приводят к увеличению доли свободного, неструктурированного пека, увеличению количества летучих веществ из пека и росту угара заготовок. Усадка при этом до определенного количества связующего увеличивается, а далее с ростом количества пека может уменьшаться из-за высокого давления газообразных летучих веществ.

6 Разработка рационального температурного графика обжига является важным условием получения высокого качества обожженных анодов при минимальных энергетических затратах. Чем выше скорость подъема температуры в анодах, тем больше температурный перепад в объеме заготовки, тем неравномерней усадка, выше внутренние напряжения, которые при низких температурах могут вызвать пластические деформации, а при высоких — растрескивание. С повышением темпа нагрева обжигаемых изделий их механическая прочность снижается, а удельное электросопротивление возрастает

7 Оптимальная температура обжига является характерным параметром, который зависит от множества переменных, таких как свойства анодного сырья,

характеристики сырого анода, конфигурация и состояние обжиговой печи, производительность системы сжигания и ограничение выбросов.

8 При увеличении содержания пылевой фракции ( $-0,05$  мм) пористость образцов снижается, а механическая прочность возрастает по зависимостям близким к линейным, количество тонкого помола и его удельная поверхность влияет на плотность упаковки шихты и на количество пека в рецепте.

9 Процесс прессования характеризуется тремя основными показателями - давлением, температурой и временем выдержки. Метод прессования также влияет на качество анода.

10 Исследованиями установлено, что качество прессованных анодов в большей мере зависит от состава или свойств исходных материалов, чем от условий смешивания и формования. Аноды, полученные с помощью вибрации, чувствительны к переменным оборудования - к температуре и частоте, которые влияют на вязкость массы, а также к свойствам исходных материалов, содержанию пека и составу массы.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются: смесь нефтяных коксов разных поставщиков, взятых в соотношении 2:1, отечественный и импортный каменноугольный пек и анодная масса на их основе, а также обожженные и прессованные аноды алюминиевых электролизеров.

В таблице 9 представлены требования, предъявляемые к физико-химическим характеристикам нефтяного кокса, для производства обожженных анодов алюминиевых электролизеров.

Таблица 9 – Требования к прокаленному нефтяному коксу

Показатели	Требования потребителей	Фактические значения смеси
Массовая доля общей влаги, % – не более	0,5	0,1
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup> – 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 10 представлены требования, предъявляемые к обожженным анодам.

Таблица 10 – Требования к обожженным анодам

Наименование показателя	Требования потребителя 1	Требования потребителя 2	Требования потребителя 3
Действительная плотность (г/см <sup>3</sup> )	не менее 2,05	min 2,05	min 2,04
Кажущаяся плотность (г/см <sup>3</sup> )	1,54...1,60	min 1,54	min 1,56
Механическая прочность на сжатие (МПа)	36...45	min 40	32...45
Модуль Юнга (ГПа)	3,5...5,5	-	-
Прочность на изгиб (МПа)	8...14	-	-
УЭС (мкОм*м)	50...55	max55	max 58
Коэффициент линейного расширения (1/К)	(3,5...5,0)*10 <sup>-6</sup>	max 4,0*10 <sup>-6</sup>	-
Теплопроводность (Вт/(м*К))	3,0...4,5	-	-
Зола (%)	max 0,5	max 0,5	max 0,6

## 2.2 Методы исследования

2.2.1 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 замеряют 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  $0,01 \text{ см}^3$ .

Кажущуюся плотность образца  $D_k$  ( $\text{г/см}^3$ ) вычисляют по формуле:

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

где  $P$  – масса образца, г;

$V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

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

Погрешность метода измерения  $\pm 2 \%$ .

### 2.2.2 Определение усадки анодных блоков

Усадка анодных блоков это изменение размеров спрессованного блока после его термообработки. Знание усадки спрессованных заготовок анодных блоков необходимо в первую очередь для определения габаритных внутренних размеров прессформы и размеров спрессованных анодов, а следовательно и веса массы для виброформования. Знание усадки необходимо также для выдерживания требований, предъявляемых к товарным анодным блокам по габаритным размерам и внешнему виду.

Для определения усадки, спрессованные анодные блоки в количестве не менее 10 штук, изготовленные по одной технологии, измеряют по высоте, длине и ширине. Измерение высоты блока проводят в трех точках по длине блока с одной стороны и в трех точках с другой стороны блока. Далее по шести замерам определяют среднеарифметическое значение высоты в мм.

Измерение ширины проводится в трех точках с каждого торца блока и вычисляют среднеарифметическое значение по шести измерениям в мм.

Измерение длины блока проводят в трех точках по высоте блока с двух сторон и также по шести измерениям вычисляют среднеарифметическое значение длины для данного блока.

Средние значения высоты, длины и ширины блока находят как среднеарифметическое значение измерений десяти блоков.

Далее пронумерованные спрессованные блоки подвергаются обжигу и обожженные анодные блоки измеряются в той же последовательности как и спрессованные.

Усадку анодных блоков после обжига определяют по формуле:

$$\Delta L = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100\%$$

где  $L_1$  – длина, ширина или высота анодного блока после пресса, мм;

$L_2$  – длина, ширина или высота анодного блока после обжига, мм.

Зная габаритные размеры блока и конструктивные особенности анода по результатам измерений габаритных размеров анодов можно определить объем спрессованного и обожженного анода для определения кажущейся плотности.

### 2.2.3 Определение угара анодных блоков

Угар – это удаление летучих компонентов пека в процессе обжига.

Для определения угара, спрессованные анодные блоки в количестве не менее 10 штук, изготовленные по одной технологии, взвешивают на промышленных весах с точностью до 1 кг. Далее пронумерованные аноды загружаются в печь обжига и после обжига снова взвешивают на весах.

Величину угара определяют по формуле:

$$\Delta P = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100\%$$

где  $P_1$  – вес спрессованного анода, кг;

$P_2$  – вес обожженного анода, кг.

Угар по партии анодных блоков определяют как среднеарифметическое значение из десяти измерений.

Зная вес прессованного и обожженного анода, а также вычислив объем анода, можно определить кажущуюся плотность спрессованного и обожженного анода ( $\text{г/см}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ ) по формуле:

$$D_k = \frac{P_{\text{ср}}}{V_{\text{ср}}},$$

где  $P_{\text{ср}}$  – вес зеленого или прессованного анода, кг;

$V_{\text{ср}}$  - объем прессованного или обожженного анода,  $\text{м}^3$ .

#### 2.2.4 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  $S$ ,  $\text{см}^2$ , 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 ( $\text{кгс/см}^2$ ) 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 %.

#### 2.2.5 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  $S$ ,  $\text{мм}^2$ , вычисляют по формулам:

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

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

$l$  – 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.

## 2.2.6 Определение коэффициента теплопроводности

Определение коэффициента теплопроводности углеродных материалов заключается в создании нагревателем постоянного потока последовательно проходящего через исследуемый образец и датчик теплового потока (тепломер)

и определении теплопроводности путем сравнения отношения тепловых потоков, прошедших через образец и эталон, к разности температур, созданной на концах соответственно образца и эталона при протекании процесса в квазистационарном режиме.

Испытанию подвергаются два образца от изделия размерами:

- диаметр  $(30 \pm 0,1)$  мм;
- высота  $(40 \pm 0,1)$  мм;

Обмер образцов производят микрометром или штангенциркулем. После калибровки и прогрева установки устанавливают по центру образцовую меру (с двумя точками для обожженных материалов и четырьмя точками для графитированных материалов) на тепломер, равномерно нанеся кисточкой по капле глицерина на верхний и нижний торцы образцовой меры.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение определений, полученное на двух образцах одного изделия. Допускаемое расхождение между ними не должно превышать 10 %. Результат записывают с точностью до целого числа для графитированных материалов, с точностью до первого знака для обожженных материалов.

При отклонении высоты и диаметра углеродных образцов больше допустимых полученное значение коэффициента теплопроводности корректируют по формуле:

$$\lambda_{\text{ист}} = \lambda_{\text{измер}} * k,$$

$$\text{где } k = \frac{4,44 * d^2}{100h};$$

d – диаметр испытуемого образца, мм;

h – высота испытуемого образца, мм.

### 2.2.7 Определение газопроницаемости

Определение газопроницаемости заключается в пропускании газа через образец определенных размеров и установлении постоянного перепада давления не менее чем при трех различных скоростях потока.

Испытанию подвергаются образцы цилиндрической формы диаметром  $(50 \pm 0,5)$  мм и высотой  $(50 \pm 0,5)$  мм.

Перед проведением испытания установку проверяют на герметичность для этого свободную поверхность испытуемого образца покрывают промасленной калькой, а давление устанавливают до 2,5кПа, затем отсоединяют установку от источника газа. Установка считается герметичной, если в течение 2 мин давление не изменяется в пределах погрешности манометра.

Размеры испытуемого образца измеряют с погрешностью не более 0,1 мм штангенциркулем. Площадь поверхности образца рассчитывают с точностью до трех значащих цифр.

Образец закрепляется в держателе, зазор между стенками держателя и поверхностью образца заполняют замазкой и герметизируют резиновым кольцом или манжетами.

Определяют скорость газового потока, проходящего через образец не менее чем для трех разных перепадов давления на входе и выходе образца, которые выдерживают в течение 2-3 мин. Если расчетные коэффициенты газопроницаемости при трех различных перепадах давления отличаются более чем на 5%, установку проверяют на герметичность и проводят повторные испытания.

Коэффициент газопроницаемости  $\mu$ , м<sup>2</sup>, вычисляют по формуле

$$\mu = \eta \frac{h}{A} * \frac{1}{\Delta p} q_v * K_v,$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость воздуха, Па\*с;

$h$  – высота образца, м;

$A$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ ;

$\Delta P = P_1 + P_2$  – перепад давления между входом в образец и выходом, Па;

$P_1, P_2$  – давление воздуха соответственно на входе и выходе, Па;

$P_2$  равно атмосферному давлению;

$q_v$  – скорость потока воздуха (расход воздуха), проходящего через образец,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$K_v$  – поправочный коэффициент, учитывающий присутствие паров воды (при измерении воздушного потока методом вытеснения воды).

За результат измерения коэффициента газопроницаемости одного образца принимают среднее арифметическое результатов наблюдения при трех перепадах давления.

#### 2.2.8 Определение реакционной способности с диоксидом углерода

Метод заключается в определении потери массы цилиндрического образца, который нагревают в изотермических условиях в течение определенного времени при пропускании диоксида углерода с постоянной скоростью вокруг цилиндрического образца.

Образцы для испытаний отбирают высверливанием или отпиливанием. Изготавливают образцы высотой  $(50 \pm 1,0)$  мм, диаметром  $(50 \pm 1,0)$  мм. Просверливают по центру отверстие диаметром 3 мм для провода устройства подвешенного крепления образца.

Реакционную камеру разогревают до температуры  $960 \pm 2$  °С и продувают азотом при скорости потока. Массу образца взвешивают с точностью до 0,01 г, измеряют диаметр ( $D_s$ ), высоту ( $h_s$ ) и диаметр центрального отверстия  $\pm 0,01$  мм для расчета общей площади поверхности. Образцы помещают в устройство подвешенного крепления, размещают в реакционной камере и соединяют с весами.

Проводят предварительный нагрев образца в среде азота в течение 30 минут и взвешивают образец в соответствии с инструкциями предприятия. После

30 минут подачи в реакционную камеру азота включают подачу диоксида углерода и устанавливают расход. Записывают массу пробы каждую минуту в течение всего периода испытания. Продолжительность испытания на определение реакционной способности с диоксидом углерода 7 часов.

Извлекают образец из реакционной камеры, избегая ударов, и образовавшиеся свободные частицы из емкости для сбора частиц реакционной камеры и помещают в эксикатор. Взвешивают образовавшиеся свободные частицы и записывают.

Общую реакционную способность с диоксидом углерода  $\alpha_{RCt}$  мг/(см<sup>2</sup>\*ч), рассчитывают по формуле:

$$\alpha_{RCt} = \frac{2000(m_1 - m_{30})}{A_E},$$

где  $m_1$  – начальная масса образца, г;

$m_{30}$  – масса образца после 30 минут испытания, г;

$A_E$  – общая площадь поверхности образца, см<sup>3</sup>.

### 2.2.9 Определение среднеквадратического отклонения

При анализе статистической совокупности одним из важных показателей является расположение значений элементов совокупности вокруг среднего значения (варьирование). Для характеристики варьирования в практике исследовательской работы рассчитывают среднеквадратическое (или стандартное) отклонение, которое отражает степень отклонения результатов от среднего значения, выражается в тех же единицах измерения.

Стандартное отклонение обозначается знаком  $\sigma$  (сигма) и вычисляется по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{X})^2}{n}},$$

где  $\sum(x - \bar{X})^2$  – сумма разности квадратов между каждым показателем и средней арифметической величиной (сумма квадратов отклонений);

$n$  – объем выборки (число измерений или испытуемых).

Вычислению среднеквадратического отклонения предшествует расчёт дисперсии:

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x - \bar{X})^2}{n}.$$

Порядок расчета:

1. по значениям признака исчисляется средняя арифметическая простая:

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n}$$

2. определяются отклонения каждой варианты от средней  $x_i - \bar{x}$ ;

3. полученные отклонения возводят в квадрат  $(x_i - \bar{x})^2$ ;

4. рассчитывается сумма квадратов отклонений вариантов от общей средней  $\sum (x_i - \bar{x})^2$ ;

5. сумма квадратов отклонений вариантов от общей средней делится на число значений вариантов  $\frac{\sum(x - \bar{X})^2}{n}$ ;

Правило трёх сигм () — практически все значения нормально распределённой случайной величины лежат в интервале  $(\bar{x} - 3\sigma; \bar{x} + 3\sigma)$ . Более строго — приблизительно с вероятностью 0,9973 значение нормально распределённой случайной величины лежит в указанном интервале (при условии, что величина  $\bar{x}$  истинная, а не полученная в результате обработки выборки).

Если для какой – либо случайной величины выполняется правило трех сигм, то эта случайная величина имеет нормальное распределение.

#### Выводы по разделу два

В этом разделе были рассмотрены объекты исследования, к которым относятся смесь нефтяных коксов разных поставщиков, взятых в соотношении 2:1, отечественный и импортный каменноугольный пек.

Также представлены методы исследования, которые применялись в данной работе.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качество обожженных анодов зависит от многих факторов, прежде всего требования к качеству анодов определяются условиями эксплуатации, а также технико-экономическими показателями их производства и использования для электролитического производства алюминия. Поэтому для того чтобы установить качественные характеристики анодов, надо исходить не только из условий наиболее эффективной работы их при электролизе, но и из того как происходит процесс изготовления анодов и какие технологические параметры оказывают влияние на качество и свойства изделия.

В настоящей работе, для изучения влияния технологических параметров на свойства анодов проводились следующие исследования:

- 1) Статистический анализ качества обожженных анодов;
- 2) Статистический анализ технологических параметров процесса производства обожженных анодов;
- 3) Статистический анализ выходов годной продукции и основных видов брака на технологических операциях прессования и обжига;
- 4) Исследование влияния количества тонкого помола на плотность обожженных анодов и выход годной продукции;
- 5) Исследования влияния свойств пека на свойства и выход годных обожженных анодов;

#### 3.1 Статистический анализ качества обожженных анодов

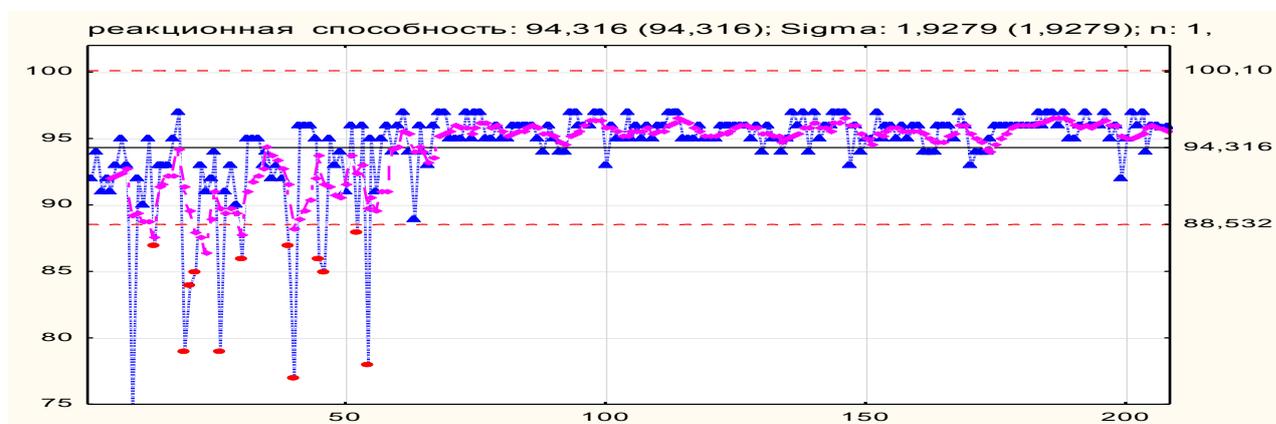
На первом этапе проведения данной работы, с целью выявления стабильности качества анодов, отклонений от регламентированных значений и определения основных направлений исследований по улучшению качества, был выполнен статистический анализ физико-механических и химических свойств обожженных анодов с определением величины среднеквадратичного отклонения показателей от среднего значения  $\sigma$  и  $2\sigma$  за период январь - июнь 2017 года.

Допустимые значения среднеквадратичного отклонения были выбраны исходя из требований потребителей к качеству обожженных анодов, представленных в таблице 10.

Статистический анализ был проведен для основных физико-механических показателей обожженных анодов, таких как: реакционная способность, действительная и кажущаяся плотность, механическая прочность при сжатии, теплопроводность, газопроницаемость, коэффициент термического расширения (КТР), удельное электросопротивление (УЭС). По показателям КТР и УЭС среднеквадратичное отклонение в пределах требований, по остальным показателям выявлены отклонения, значения которых представлены на рисунках 10-16 и в таблицах 11-20.

Таблица 11 – Требования к физико-механическим показателям обожженных анодов

Наименование показателей	Ед. измерения	Значение
Реакционная способность	%	91...95
Действительная плотность, не менее	г/см <sup>3</sup>	2,05
Кажущаяся плотность	г/см <sup>3</sup>	1,54...1,60
Механическая прочность при сжатии	МПа	36...42
Теплопроводность	Вт/мК	3...4,5
Газопроницаемость	м. Дарси	300...1000
Содержание золы, не более	%	0,5
Удельное электросопротивление	мкОм*м	50...60

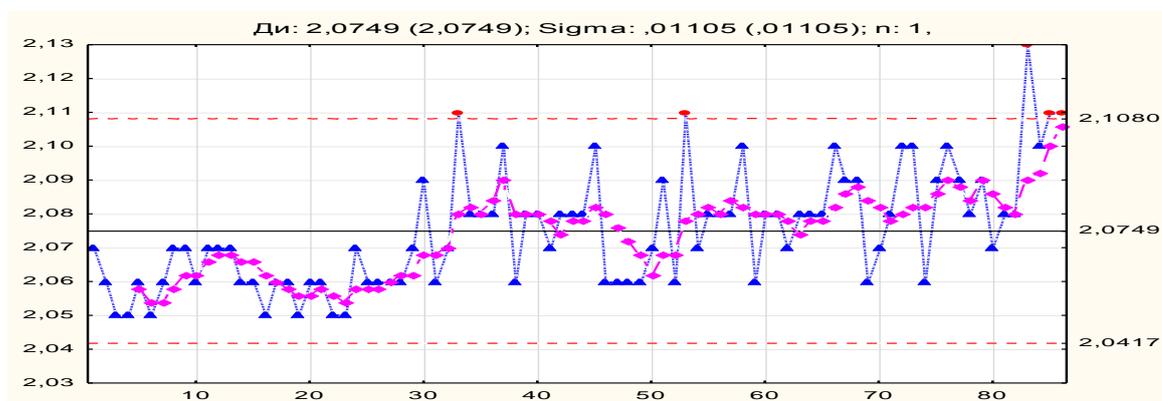


январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 10 – Реакционная способность обожженных анодов в токе CO<sub>2</sub>  
 (требование 91...95%)

Таблица 12 – Средние значения реакционной способности и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение реакционной способности, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	93	1,0	2,0
I квартал 2017	95,6	0,67	1,34
апрель 2017	95,65	1,05	2,10
май 2017	95,76	0,6	1,2
июнь 2017	95,67	1,2	2,4



январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 11 – Действительная плотность обожженных анодов  
 (требование не менее 2,05 г/см<sup>3</sup>)

Таблица 13 – Средние значения действительной плотности и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение Ди, г/см <sup>3</sup>	$\sigma$	$2\sigma$
требования	2,07	0,01	0,02

I квартал 2017	2,07	0,012	0,024
апрель 2017	2,08	0,012	0,024
май 2017	2,08	0,016	0,032
июнь 2017	2,10	0,013	0,026

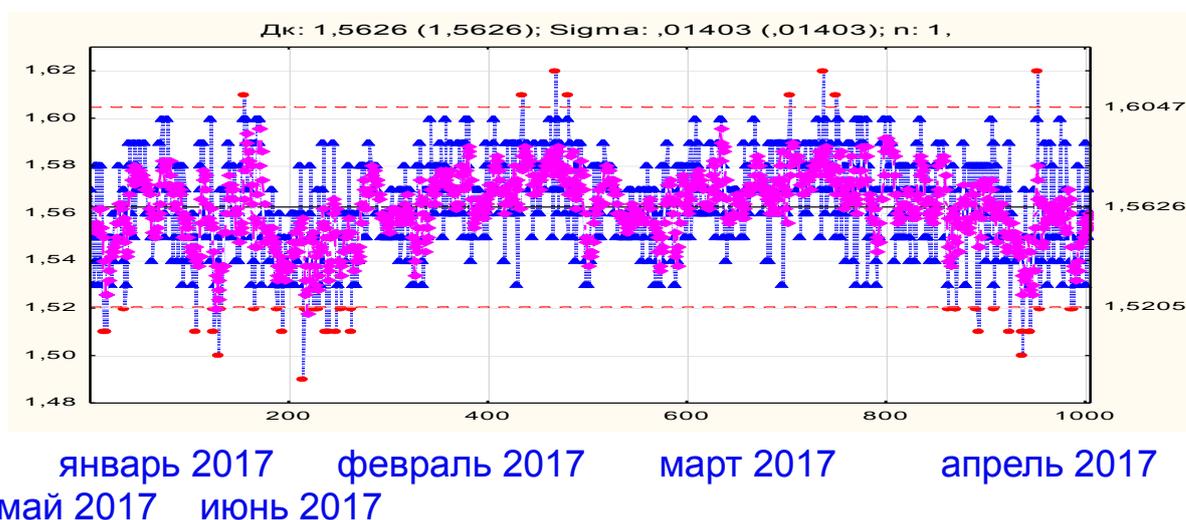


Рисунок 12 Кажущаяся плотность обожженных анодов  
(требование 1,54...1,60 г/см<sup>3</sup>)

Таблица 14 – Средние значения кажущейся плотности и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение Дк, г/см <sup>3</sup>	$\sigma$	$2\sigma$
требования	1,57	0,015	0,03
I квартал 2017	1,56	0,011	0,022
апрель 2017	1,57	0,013	0,026
май 2017	1,56	0,015	0,030
июнь 2017	1,55	0,018	0,036

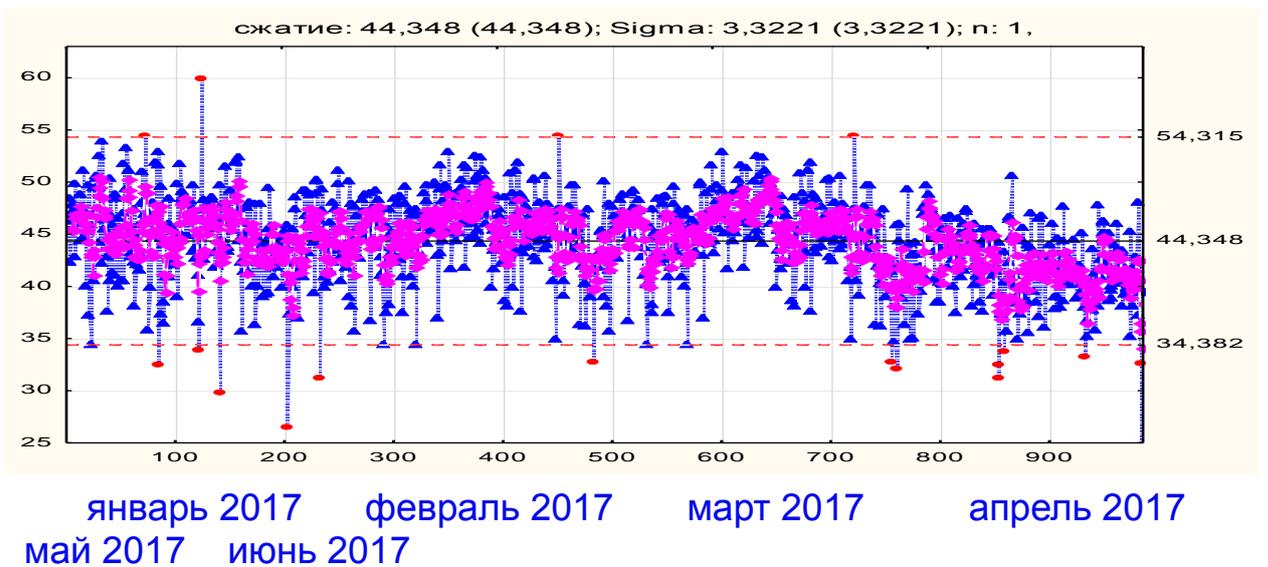


Рисунок 13 – Мехпрочность обожженных анодов при сжатии  
(требование 36...42 МПа)

Таблица 15 – Средние значения мехпрочности при сжатии и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение мехпрочности при сжатии, МПа	$\sigma$	$2\sigma$
требования	39	1,5	3,0
I квартал 2017	44,78	3,365	6,73
апрель 2017	45,34	3,25	6,70
май 2017	42,3	2,84	5,68
июнь 2017	41,0	3,1	6,2

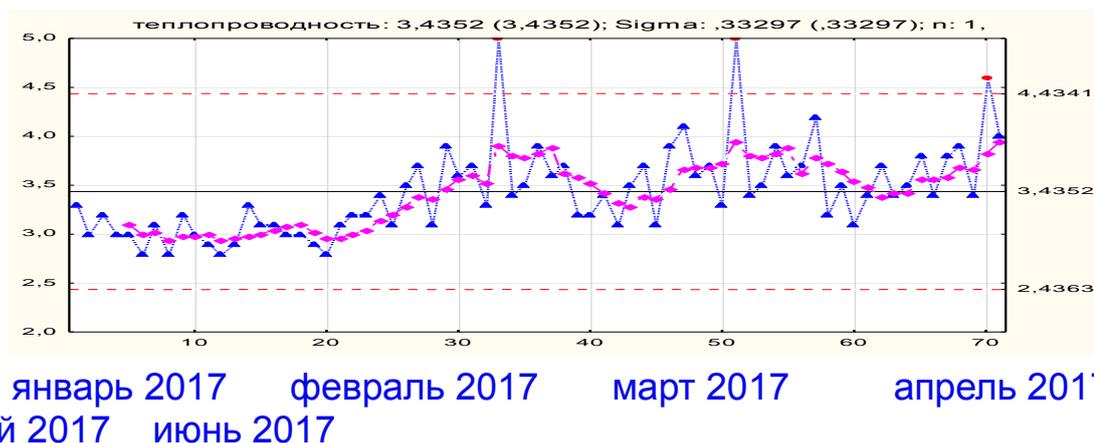


Рисунок 14 – Теплопроводность обожженных анодов (требование 3...4,4 Вт/мК)

Таблица 16 – Средние значения теплопроводности и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение теплопроводности, Вт/мК	$\sigma$	$2\sigma$
требования	4,25	0,38	0,75
I квартал 2017	3,59	0,354	0,708
апрель 2017	3,77	0,62	1,24
май 2017	3,4	0,28	0,56
июнь 2017	3,85	0,49	0,98

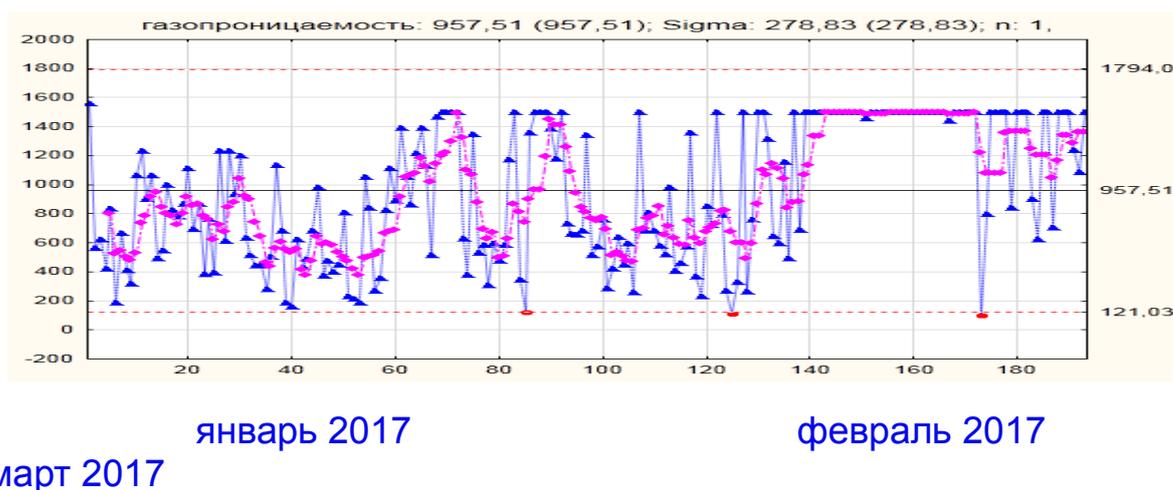


Рисунок 15 – Газопроницаемость обожженных анодов (требование 300...1000 мДарси)

Таблица 17 – Средние значения газопроницаемости и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение газопроницаемости, м. Дарси	$\sigma$	$2\sigma$
требования	500	50	100
январь 2017	763	303	605
февраль 2017	1252	232	464
март 2017	1316	307	614

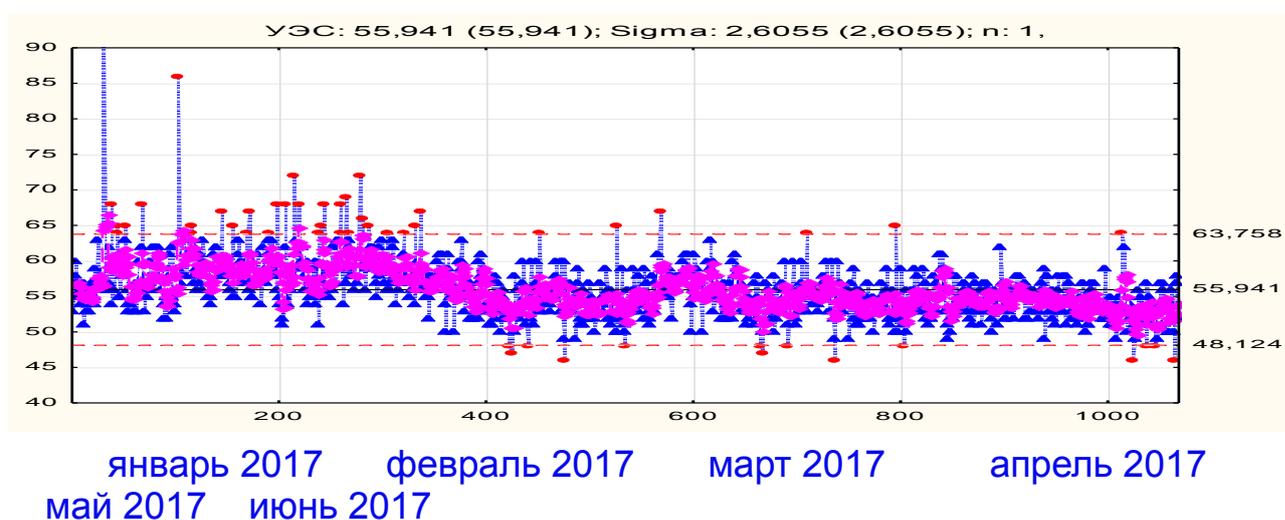


Рисунок 16 – УЭС анодных блоков (требование 50...60 мкОм\*м)

Таблица 18 – Средние значения УЭС анодов и среднеквадратичные отклонения показателя

Анализируемый период	Среднее значение УЭС, мкОм*м	$\sigma$	$2\sigma$
требования	55	2,5	5,0
IV квартал 2016	58,0	2,53	5,05
I квартал 2017	55,7	2,42	4,84
апрель 2017	54,5	2,40	4,80
май 2017	54,6	1,98	3,96
июнь 2017	53,1	2,02	4,04

Таблица 19 – Минимальные и максимальные среднеквадратичные отклонения физико-механических показателей обожженных анодов

Показатели	$\sigma$			$2\sigma$		
	Требования	Мин.	Макс.	Требования	Мин.	Макс.
Реакционная способность, %	1,0	0,6	1,2	2,0	1,2	2,4
Ди, г/см <sup>3</sup>	0,01	0,012	0,016	0,02	0,024	0,032
Дк, г/см <sup>3</sup>	0,015	0,011	0,018	0,03	0,022	0,036
$\Sigma_{сж}$ , МПа	1,5	2,84	3,365	3,0	5,68	6,73
Теплопроводность, Вт/мК	0,38	0,28	0,62	0,75	0,56	1,24
Газопроницаемость, м. Дарси	50	232	307	100	464	614
УЭС, мкОм.м	2,5	1,98	2,42	5,0	3,96	4,84

Анализ среднеквадратичных отклонений показателей качества обожженных анодов (таблица 19) показывает, что по всем показателям, среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  и  $2\sigma$  больше требований, особенно по показателям механической прочности и теплопроводности, которые отвечают за термическую стойкость анодов при эксплуатации, газопроницаемости, которая оказывает существенное влияние на окислительную стойкость анодов.

В таблице 20 представлены фактические минимальные и максимальные значения физико-механических показатели обожженных анодов

Таблица 20 – Минимальные и максимальные фактические значения физико-механических показателей обожженных анодов

Наименование показателей	Ед. измерения	Требование	Минимум	Максимум
Реакционная способность	%	91...95	78	97
Действительная плотность, не	г/см <sup>3</sup>	2,05	2,05	2,10

менее				
Кажущаяся плотность	г/см <sup>3</sup>	1,54...1,60	1,51	1,61
Механическая прочность при сжатии	МПа	36...42	32,5	54
Теплопроводность	Вт/мК	3...4,5	2,7	4,2
Газопроницаемость	м. Дарси	300...1000	200	1500
Удельное электросопротивление	мкОм*м	50...60	48	67

Анализ данных таблиц 19, 20 показывает, что фактические физико-механические показатели не стабильны, имеют широкий диапазон разброса значений, а также имеют место отклонения всех, представленных в таблице показателей, от регламентированных значений.

### 3.2 Статистический анализ технологических параметров процесса производства обожженных анодов

На втором этапе работы был проведен статистический анализ технологических параметров процесса производства обожженных анодов с определением среднеквадратичного отклонения, с целью выявления стабильности технологии и оценки влияния технологических параметров на качество и выхода годных обожженных анодов.

Допустимые значения среднеквадратичного отклонения также были выбраны исходя из требований технологического процесса, представленных в таблице 21

Таблица 21 – Требования к технологическим параметрам процесса производства обожженных анодов

Наименование показателей	Единица измерения	Значение
Действительная плотность кокса после прокаливания, не менее	г/см <sup>3</sup>	2,07
Содержание золы в коксе после прокаливания, не более	%	0,3
Чистота отсева фракции, не менее -10+6 мм	%	85
Чистота отсева фракции, не менее -6+2,5 мм	%	85

Чистота отсева фракции – 0,071 мм	%	64...70
-----------------------------------	---	---------

Окончание таблицы 21

Наименование показателей	Единица измерения	Значение
Температура подогрева шихты	°С	165...175
Время нагрева шихты	мин	30...35
Температура смешивания массы	°С	165...175
Температура анода при обжиге		960...980

На рисунках 17-25 и в таблицах 22-32 представлены результаты статистического анализа технологических параметров процесса производства обожженных анодов за период январь-июнь 2017 года, по которым выявлены среднеквадратичные отклонения показателей. Статистический анализ таких технологических показателей как температура прокаливания кокса, температура обжига в греющих простенках, количество дозируемого пека, вес и высота спрессованного анодного блока, кажущаяся плотность спрессованного блока, время вибрации при прессовании, показал, что среднеквадратичные отклонения по этим показателям находятся в пределах допустимых значений, а по таким показателям как степень прокалики кокса, чистота отсева сортовых фракций, температура и время нагрева шихты для подготовки массы, температура смешивания массы, максимальная температура обжига выявлены отклонения

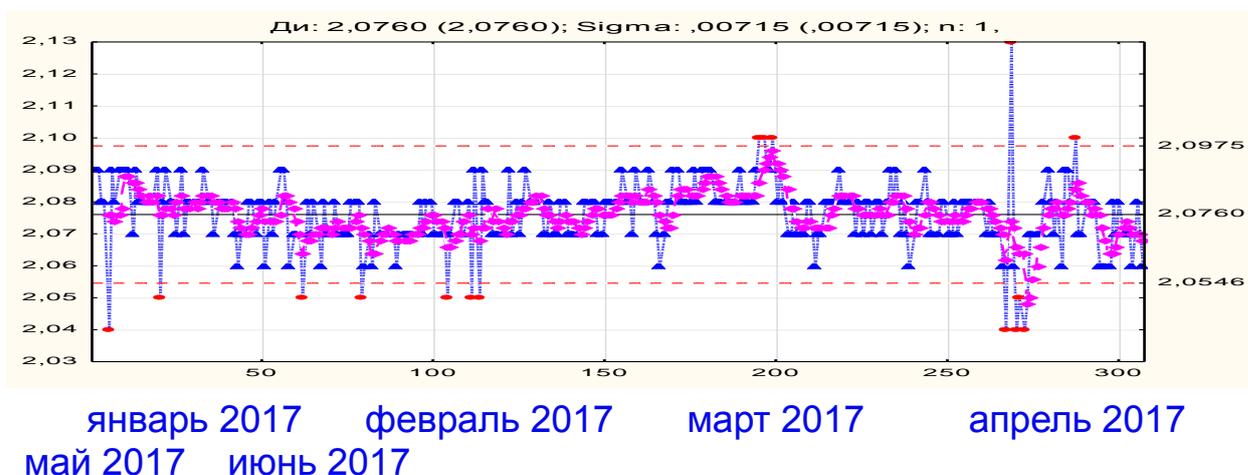


Рисунок 17 – Действительная плотность прокаленного нефтяного кокса  
(требование не менее 2,07 г/см<sup>3</sup>)

Таблица 22 – Средние значения действительной плотности кокса после прокаливания и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение Ди кокса, г/см <sup>3</sup>	$\sigma$	$2\sigma$
требования	2,08	0,005	0,01
1 квартал 2017	2,075	0,0075	0,015
апрель 2017	2,078	0,0078	0,0156
май 2017	2,077	0,006	0,012
июнь 2017	2,072	0,010	0,020

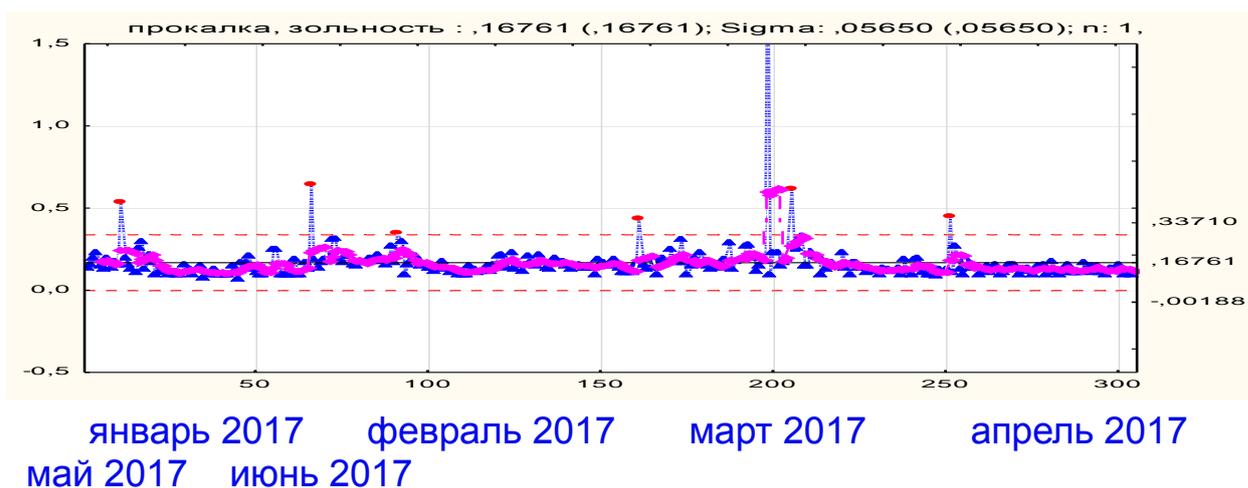


Рисунок 18 – Содержание золы в прокаленном коксе (требование не более 0,3%)

Таблица 23 – Средние значения содержания золы в коксе и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение содержания золы, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	0,2	0,05	0,1
1 квартал 2017	0,162	0,043	0,086
апрель 2017	0,190	0,089	0,178

май 2017	0,143	0,03	0,06
июнь 2017	0,137	0,04	0,08

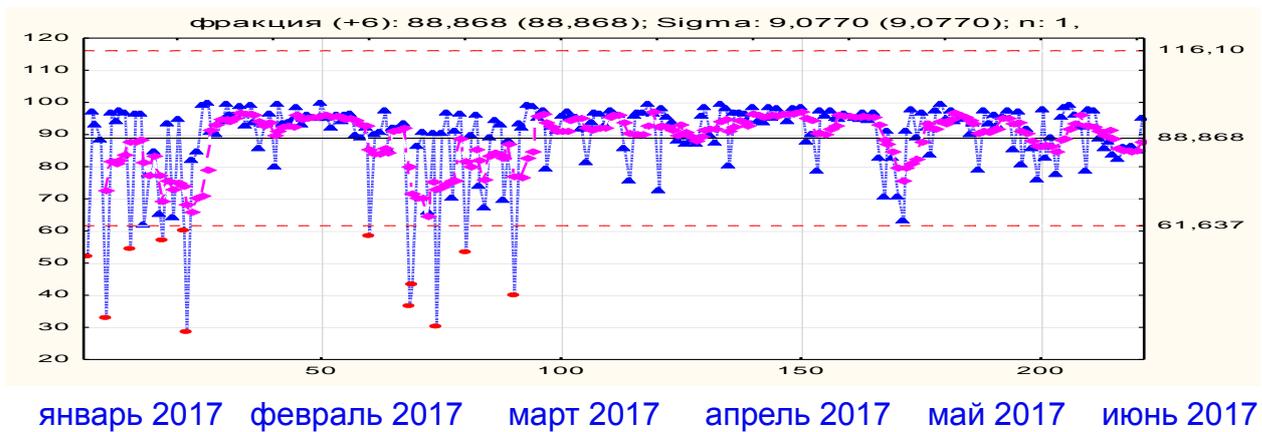


Рисунок 19 – Чистота фракции кокса -10+6 мм (требование не менее 85%)

Таблица 24 – Средние значения чистоты отсева фракции кокса -10+6 мм и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение чистоты отсева фракции -10+6 мм, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	92,5	3,75	7,5
I квартал 2017	86,88	11,79	23,58
апрель 2017	93,35	4,40	8,80
май 2017	90,46	7,9	15,8
июнь 2017	88,13	4,65	9,30

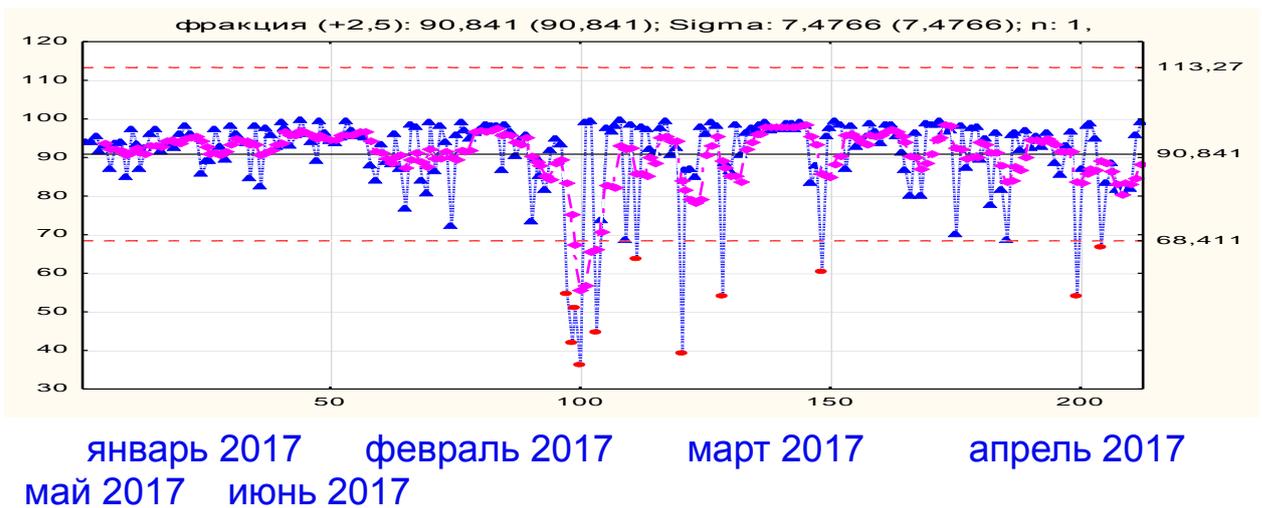


Рисунок 20 – Чистота отсева фракции кокса -6+2,5 мм  
 (требование не менее 85%)

Таблица 25 – Средние значения чистоты отсева фракции кокса -6 +2,5мм  
 и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение чистоты отсева фракции -6+2,5 мм, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	92,5	3,75	7,5
I квартал 2017	90,8	7,05	14,10
апрель 2017	91,97	6,90	13,80
май 2017	91,44	8,38	16,76
июнь 2017	87,77	6,76	13,52

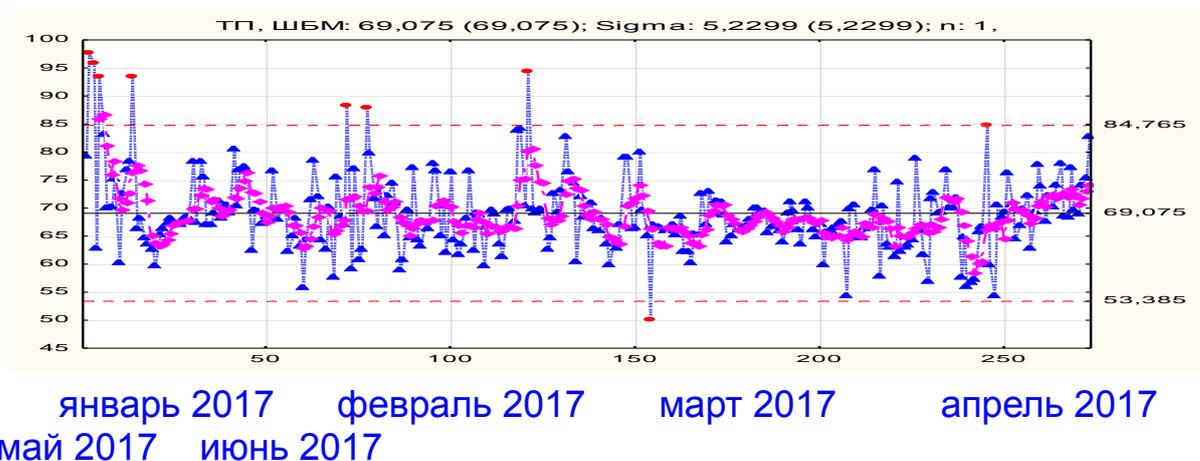


Рисунок 21 – Чистота отсева фракции тонкого помола -0,071 мм  
(требование 64...70%)

Таблица 26 – Средние значения чистоты отсева фракции тонкого помола кокса - 0,071мм и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение чистоты отсева фракции тонкого помола кокса, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	67	1,5	3
I квартал 2017	70,09	6,17	12,34
апрель 2017	64,89	4,48	8,96
май 2017	66,31	5,35	10,7
июнь 2017	71,75	4,75	9,50

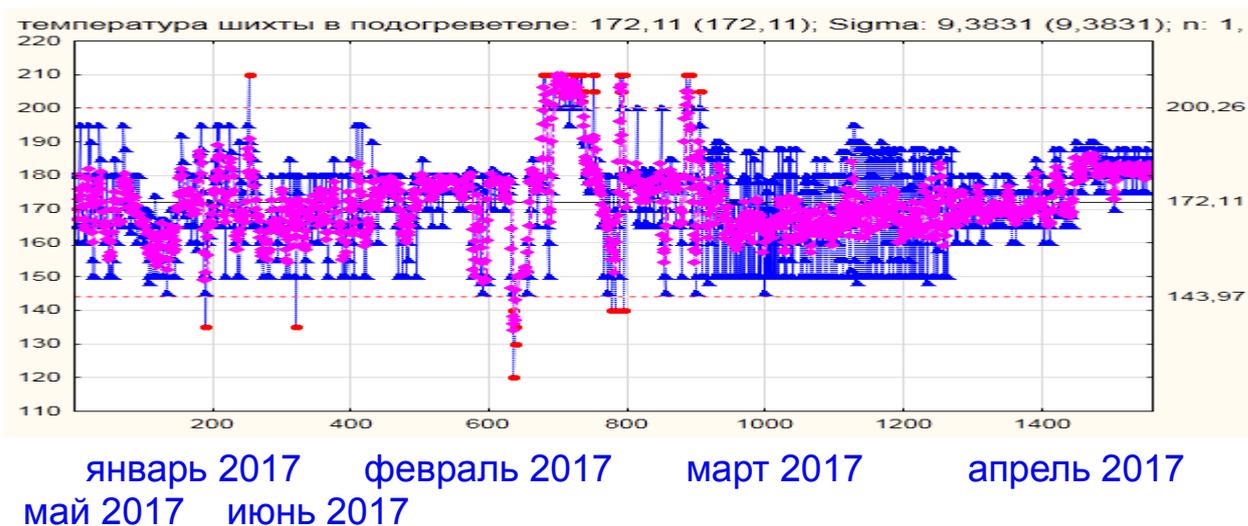
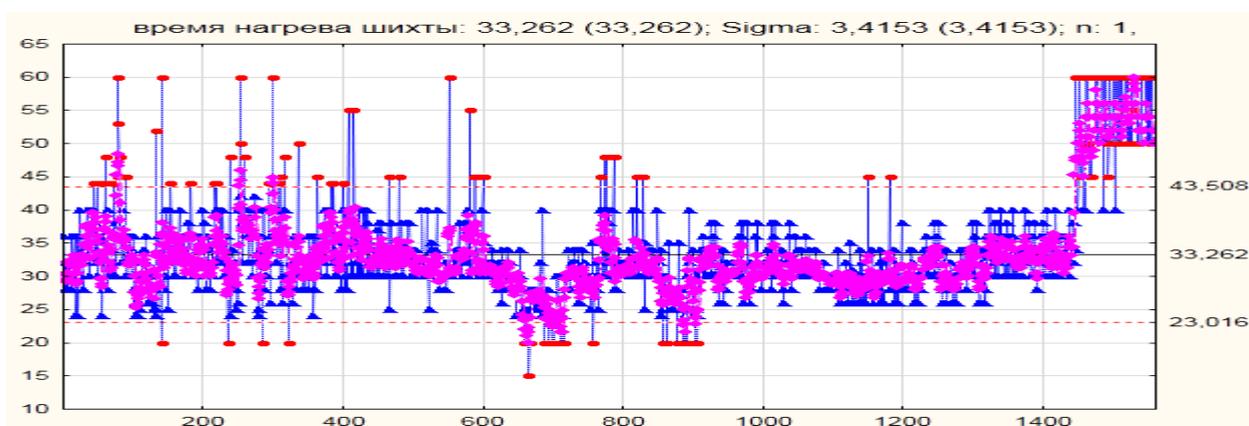


Рисунок 22 – Температура нагрева шихты кокса (требование 165...175°C)

Таблица 27 – Средние значения температуры нагрева шихты кокса и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение температуры нагрева шихты, °С	$\sigma$	$2\sigma$
требования	170	2,5	5,0
I квартал 2017	173,1	6,76	13,52
апрель 2017	167,4	19,41	38,82

май 2017	172,8	5,33	10,66
июнь 2017	180,6	3,45	6,9

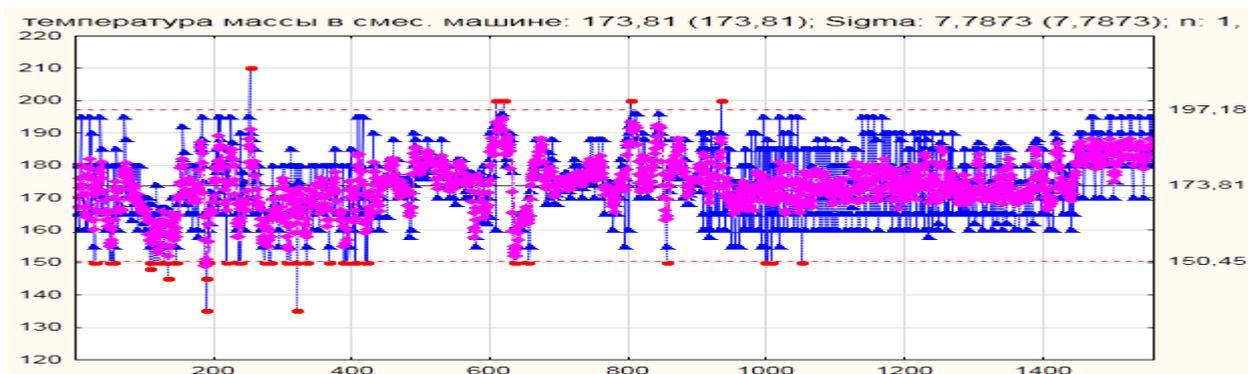


январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
май 2017    июнь 2017

Рисунок 23 – Время нагрева шихты кокса (требование 30...35 мин)

Таблица 28 – Средние значения времени нагрева шихты кокса и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение времени нагрева шихты, мин	$\sigma$	$2\sigma$
требования	32,5	1,25	2,5
I квартал 2017	34,28	3,75	7,50
апрель 2017	30,61	2,36	4,72
май 2017	35,56	3,36	6,72
июнь 2017	53,7	4,58	9,16

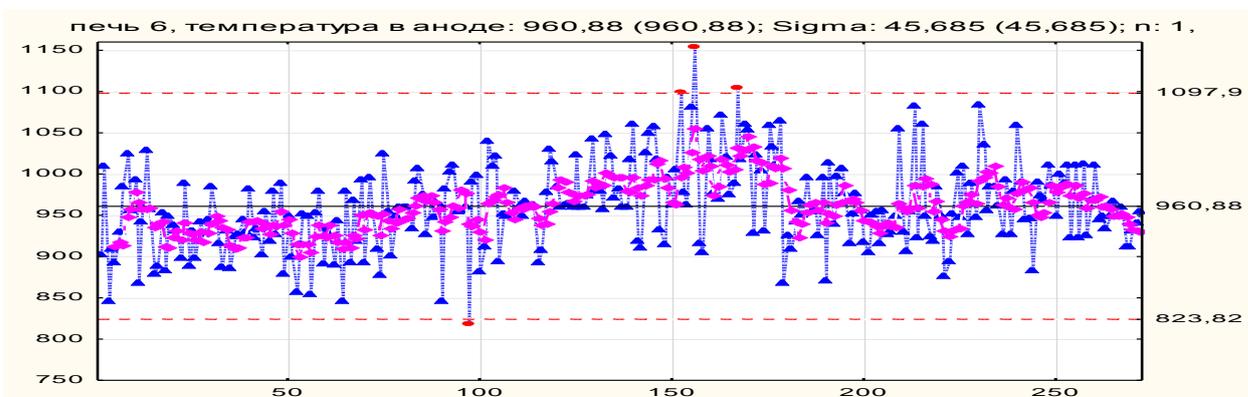


январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 24 – Температура смешивания массы в смесильной машине  
 (требование 165...175 °С)

Таблица 29 – Средние значения температуры смешивания массы  
 и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение температуры смешивания, °С	$\sigma$	$2\sigma$
требования	170	2,5	5,0
I квартал 2017	172,7	5,66	11,32
апрель 2017	173,8	13,86	27,72
май 2017	174,7	7,17	14,34
июнь 2017	183,1	5,88	11,76



январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 25 – Максимальная температура обжига в теле анода  
(требование 960...980 °С)

Таблица 30 – Средние значения максимальной температуры обжига в теле анода и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение максимальной температуры обжига в теле анода, оС	$\sigma$	$2\sigma$
требования	970	5	10
I квартал 2017	997,0	47,56	95,12
апрель 2017	966,3	49,12	98,24
май 2017	966,8	47,15	94,3
июнь 2017	963,4	32,04	64,08

Таблица 31 – Минимальные и максимальные среднеквадратичные отклонения технологических параметров процесса производства анодов на различных технологических операциях

Технологические параметры	$\sigma$			$2\sigma$		
	требования	Мин.	Макс.	Требования	Мин.	Макс.
Ди кокса после прокалки	0,005	0,006	0,01	0,01	0,012	0,02
Зола кокса	0,05	0,03	0,089	0,1	0,06	0,178
Чистота отсева фр.-10+6 мм	3,75	4,4	11,79	7,5	8,8	23,58

Окончание таблицы 31

Технологические параметры	$\sigma$			$2\sigma$		
	требования	Мин.	Макс.	Требования	Мин.	Макс.
Чистота отсева фр.-6+2,5 мм	3,75	6,76	8,38	7,5	13,52	16,76
Чистота отсева тонкого помола	1,5	4,48	6,17	3,0	8,96	12,34
T нагрева шихты	2,5	3,45	19,41	5,0	6,9	38,82
Время нагрева шихты	1,25	2,36	4,58	2,5	4,72	9,16

Т смешивания массы	2,5	5,66	13,86	5,0	11,32	27,72
Т в аноде при обжиге	5	32,04	49,12	10	64,08	98,24

Анализ среднеквадратичных отклонений технологических параметров процесса производства обожженных анодов (таблица 31) показывает, что по всем параметрам, указанным в таблице среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  больше требований. Особенно высокие среднеквадратичные отклонения имеют место по чистоте отсева сортовых фракций и тонкого помола, температуре и времени нагрева шихты, температуре смешивания шихты и максимальной температуре обжига анодов.

В таблице 32 представлены данные по фактическим минимальным и максимальным значениям технологических параметров при подготовке сортовых фракций, смешивании и обжиге.

Таблица 32 – Минимальные и максимальные фактические значения технологических параметров процесса производства анодов

Наименование показателей	Ед. измерения	Требование	Минимум	Максимум
Д <sub>и</sub> кокса после прокалики, не менее	г/см <sup>3</sup>	2,07	2,04	2,10
Зола кокса, не более	%	0,3	0,2	0,52

Окончание таблицы 32

Наименование показателей	Ед. измерения	Требование	Минимум	Максимум
Чистота отсева фр.-10+6 мм	%	85	37	95
Чистота отсева фр.-6+2,5 мм	%	85	40	95
Чистота отсева тонкого помола	%	64...70	55	85
Т нагрева шихты	°С	165...175	130	200
Время нагрева шихты	мин	30...35	20	60
Т смешивания массы	°С	165...175	135	195
Т в аноде при обжиге	°С	960...980	850	1100

Действительная плотность прокаленного кокса является показателем степени его прокаливания, которая в свою очередь определяет его пористость, смачиваемость каменноугольным пеком, количество пека в рецепте. Снижение степени прокаливания кокса может привести к уменьшению плотности и прочности анодного блока. Высокие значения зольности кокса, могут привести к повышению зольности анодов.

Чистота отсева сортовых фракций и тонкого помола влияет на гранулометрический состав шихты, плотность ее упаковки, а соответственно на плотность и прочность обожженных анодов. Чистота отсева тонкого помола влияет на его удельную поверхность, а, следовательно, на количество пека, которое оказывает существенное влияние на все физико-механические показатели обожженных анодов.

Температура и время нагрева шихты, температура смешивания оказывают большое влияние на качество массы, а следовательно и качество анодов. Снижение температуры нагрева шихты приводит к увеличению вязкости дозируемого пека, ухудшению смачивания пеком зерен кокса, увеличению толщины пленки пека на зернах кокса, увеличению выхода летучих веществ при обжиге, что приводит к снижению плотности, увеличению газопроницаемости, снижению механической прочности, реакционной способности, теплопроводности обожженных анодов. Снижение температуры смешивания анодной массы приводит к ухудшению качества массы и увеличению брака по трещинам и непропрессовкам.

Максимальная температура обжига анодов определяет их эксплуатационные свойства при электролизе алюминия. Температура процесса электролиза алюминия составляет 960...980 °С., следовательно, обожженные аноды должны быть обожжены при температуре не менее 960°С. Средние значения максимальной температуры обжига анодов, в соответствии с таблицей 36, не менее 960°С. Однако высокие значения среднеквадратичных отклонений

показывают, что максимальная температура обжига анодов, в отдельных процессах составляет 850...949 °С, что приводит к снижению прочности и плотности анодов и значительному ухудшению их эксплуатационной стойкости.

### 3.3 Статистический анализ выходов годной продукции и основных видов брака на технологических операциях прессования и обжига

На рисунках 26-31 и в таблицах 33-41 представлены результаты статистического анализа выходов годной прессованной и обожженной продукции и основных видов брака прессованных и обожженных анодов. Средние значения выходов годной продукции и допустимые значения среднеквадратичного отклонения были выбраны исходя из плановых выходов годных обожженных анодов и недопустимости получения брака при производстве обожженных анодов.

Таблица 33 – Требования по выходу годной прессованной и обожженной продукции

Наименование показателей	Единица измерения	Значение
Плановый выход годных прессованной анодов, не менее	%	95
Уровень брака по трещинам на прессе	%	0
Уровень брака по непропрессовкам	%	0

Окончание таблицы 33

Наименование показателей	Единица измерения	Значение
Плановый выход годной обожженной продукции, не менее	%	81
Уровень брака по трещинам на обжиге	%	0
Уровень брака по деформации на обжиге	%	0

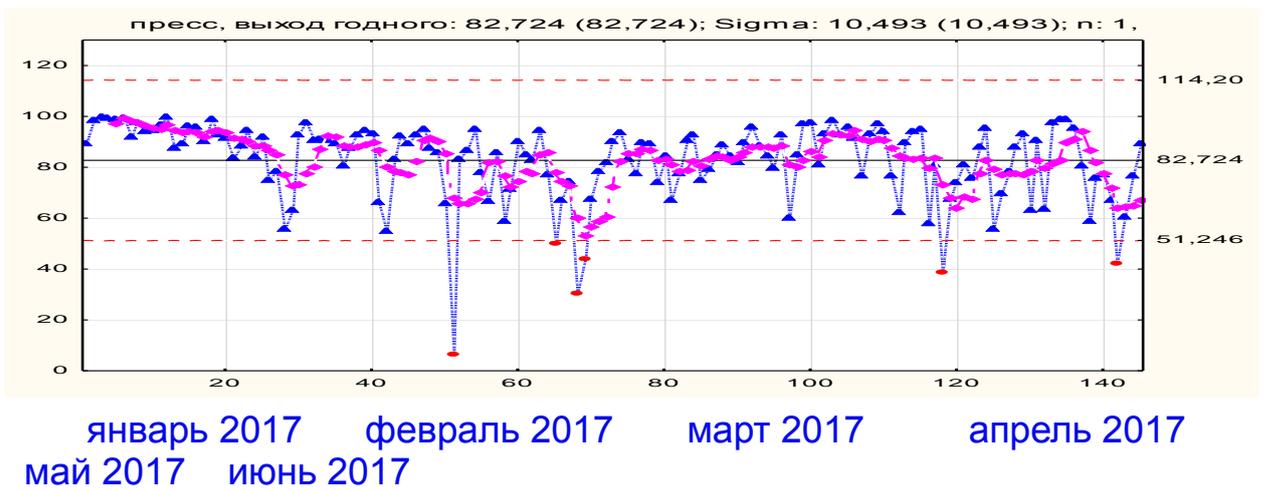


Рисунок 26 – Выход годного прессованных анодов (требование не менее 95%)

Таблица 34 – Средние значения выхода годного прессованных заготовок и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение выхода годного прессованных заготовок анодов, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	97,5	1,25	2,5
I квартал 2017	83,5	9,77	19,54
апрель 2017	87,26	8,78	17,56
май 2017	83,45	12,28	24,56
июнь 2017	74,94	12,42	24,84

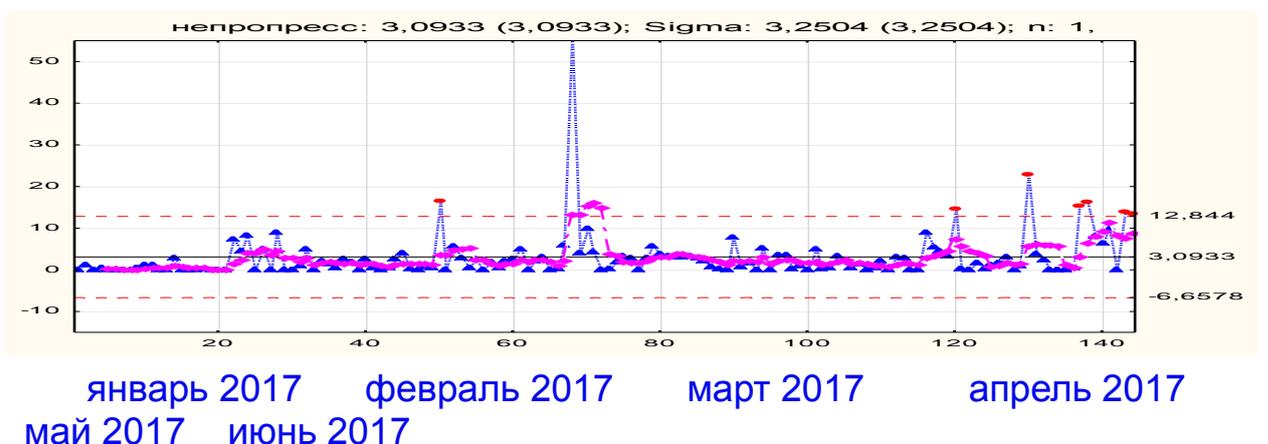


Рисунок 27 – Брак по «непропрессовкам» анодов (требование 0%)

Таблица 35 – Средние значение брака по непропрессовкам заготовок и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение брака по непропрессовкам, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	1,0	0,5	1,0
I квартал 2017	5,53	3,37	6,74
апрель 2017	1,77	2,33	4,66
май 2017	2,62	3,11	6,22
июнь 2017	7,98	5,86	11,72

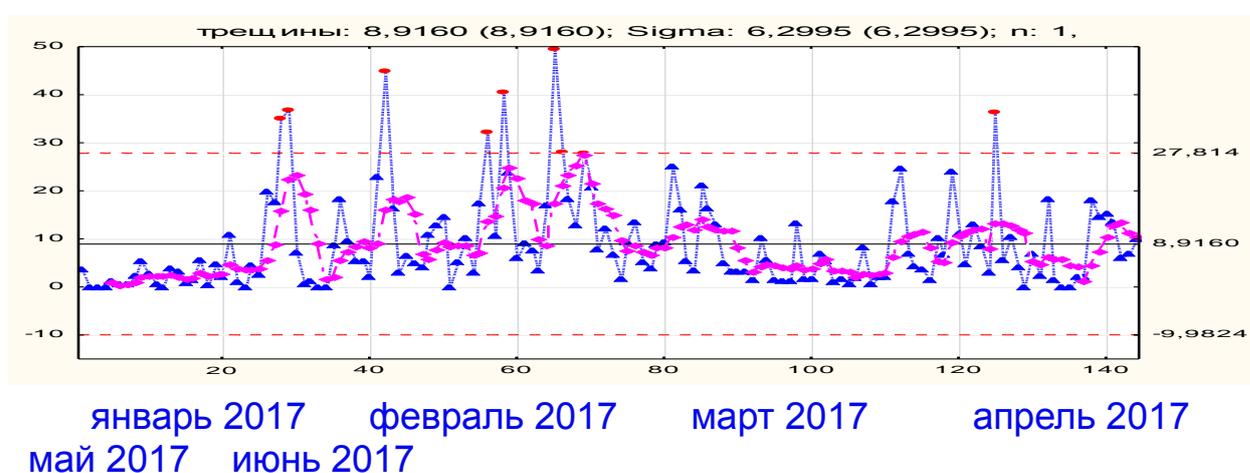
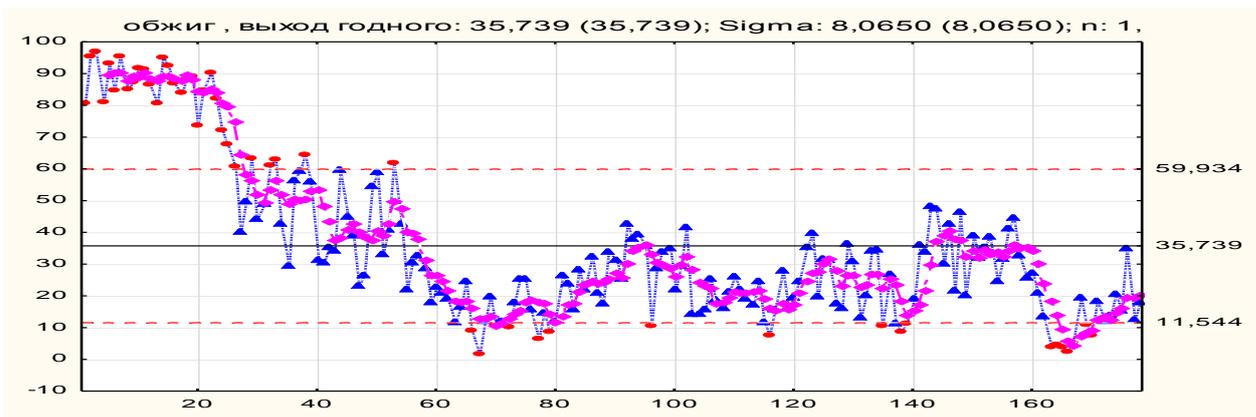


Рисунок 28 – Брак по трещинам прессованных заготовок (требование 0%)

Таблица 36 – Средние значения брака по трещинам прессованных заготовок и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение брака по трещинам, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	1,0	0,5	1,0
I квартал 2017	10,21	6,71	13,42
апрель 2017	5,0	3,61	7,22
май 2017	6,55	6,05	12,1
июнь 2017	8,28	3,49	6,98

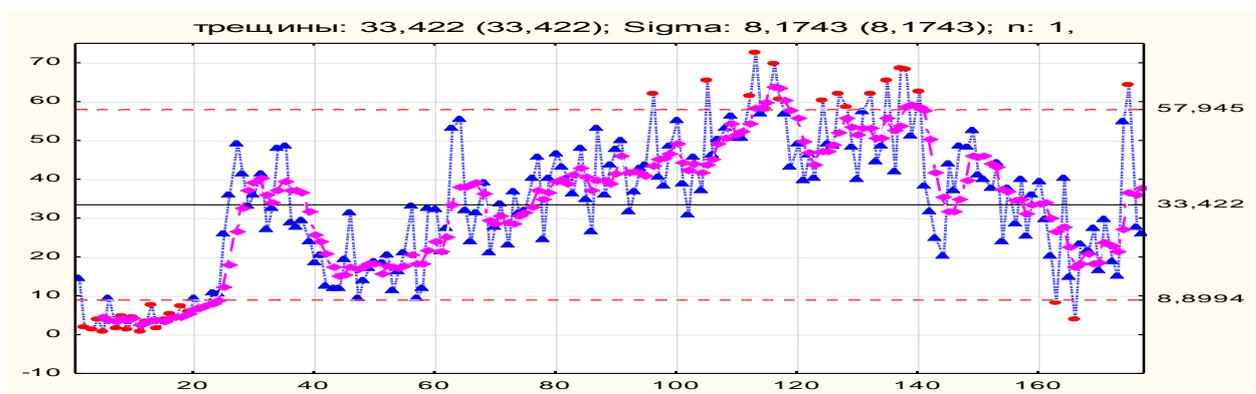


январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 29 – Выход годных анодов на обжиге (требование не менее 81%)

Таблица 37 – Средние значения выхода годного обожженных заготовок и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение выхода годного на обжиге, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	88,0	3,5	7,0
январь 2017	80,6	7,31	14,62
февраль 2017	43,4	10,79	21,58
март 2017	16,6	7,68	15,36
апрель 2017	24,3	7,29	14,58
май 2017	27,1	9,4	18,8
июнь 2017	20,7	6,33	12,66



январь 2017    февраль 2017    март 2017    апрель 2017  
 май 2017    июнь 2017

Рисунок 30 – Брак обожженных анодов по трещинам (требование 0%)

Таблица 38 – Средние значения брака по трещинам обожженных анодов и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение брака по трещинам, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	1,0	0,5	1,0
I квартал 2015	23,13	9,15	18,3
апрель 2015	50,17	8,55	17,1
май 2015	48,6	10,26	20,52
июнь 2015	29,31	11,46	23,52

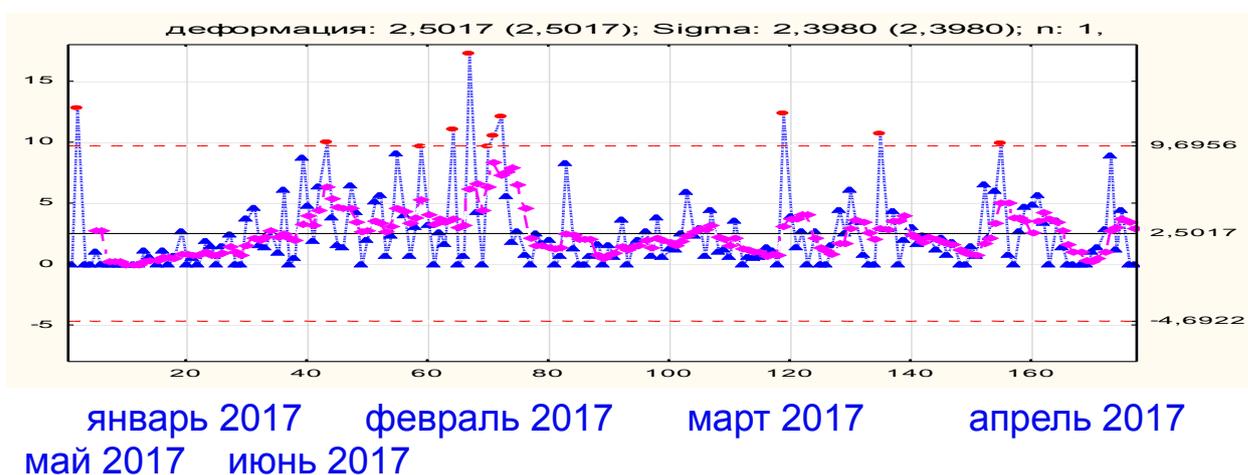


Рисунок 31 – Брак обожженных анодов по деформации (требование 0%)

Таблица 39 – Средние значения брака по деформации обожженных анодов и среднеквадратичное отклонение показателя

Анализируемый период	Среднее значение брака по деформации, %	$\sigma$	$2\sigma$
требования	1,0	0,5	1,0
I квартал 2017	2,76	2,64	5,28
апрель 2017	2,05	1,85	3,70
май 2017	2,31	2,03	4,06
июнь 2017	2,66	2,40	4,80

Таблица 40 – Минимальные и максимальные среднеквадратичные отклонения выходов годного и видов брака прессованных и обожженных анодов

Наименование	$\sigma$			$2\sigma$		
	Требования	Мин.	Макс.	Требования	Мин.	Макс.
Выход годного на прессе	1,25	8,78	12,42	2,5	17,56	24,84
Брак анодов по трещинам	0,5	3,49	6,71	1,0	6,98	13,42
Брак анодов по непропрессовкам	0,5	2,33	5,86	1,0	4,66	11,72
Выход годного на обжиге	3,5	6,33	10,79	7,0	12,66	21,58
Брак обожженных анодов по трещинам	0,5	8,55	11,46	1,0	17,1	23,52
Брак обожженных анодов по деформации	0,5	1,85	2,64	1,0	3,7	5,28

Анализ среднеквадратичных отклонений от средних значений выходов годного и брака прессованных и обожженных анодов (Таблица 40) показывает, что среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  значительно больше требований. При этом среднеквадратичные отклонения выхода годного на прессе значительно выше среднеквадратичного отклонения выхода годного на обжиге. Полученные данные по среднеквадратичным отклонениям выхода годного на прессе согласуются с результатами анализа среднеквадратичных отклонений технологических параметров подготовки сырья, смешивания и прессования, а именно со значительными отклонениями по гранулометрическому составу кокса в связи с низкой чистотой отсева сортовых фракций и тонкого помола, существенными отклонениями по температуре и времени нагрева шихты, температуре смешивания анодной массы.

Таблица 41 – Минимальные и максимальные фактические значения выходов годной продукции и брака прессованных и обожженных заготовок

Наименование показателей	Ед.	Требование	Минимум	Максимум
--------------------------	-----	------------	---------	----------

	измерения			
Плановый выход годных прессованных анодов, не менее	%	95%	60	100
Уровень брака по трещинам на прессе	%	0	0	10
Уровень брака по непропрессовкам	%	0	0	25
Плановый выход годной обожженной продукции, не менее	%	81	10	95
Уровень брака по трещинам на обжиге	%	0	0	60
Уровень брака по деформации на обжиге	%	0	0	8

Нестабильность технологических параметров изготовления анодов, ухудшение качества массы на стадии прессования приводит к увеличению брака прессованных заготовок, в основном по трещинам и непропрессовкам, а также к появлению повышенного брака заготовок после обжига по трещинам и деформации. На стадии обжига к нестабильности технологии прессования добавляется нестабильность температуры обжига анодов, которая приводит к снижению физико-механических показателей обожженных анодов.

Таким образом, анализ статистической информации по физико-механическим показателям обожженных анодов, технологическим параметрам их производства, выходам годной продукции и браку прессованных и обожженных заготовок показал нестабильность технологии изготовления на стадии подготовки сырья, прессования и обжига, что привело к росту брака, снижению выхода годной продукции и качества обожженных анодов.

Исходя из результатов статистического анализа для улучшения качества анодов и повышения выхода годной продукции необходимо провести работы по стабилизации технологических параметров изготовления, а также провести исследования по выявлению степени влияния технологических параметров на физико - механические свойства и выхода годных обожженных анодов.

### 3.4 Исследование влияния количества тонкого помола на плотность обожженных анодов и выход годной продукции

По результатам статистического анализа свойств обожженных анодов, технологических параметров их изготовления выявлены отклонения показателей качества от регламентированных значений, нестабильность технологических параметров изготовления и отклонения от заданных значений при подготовке сортовых фракций, смешивании, обжиге и, соответственно, низкие выходы годной продукции по причине растрескивания анодов в процессе их изготовления на прессе и обжиге.

С целью выбора оптимальной рецептуры для достижения планового выхода годного и уменьшения брака по трещинам, а также повышения и стабильности плотности и прочности анодов были проведены исследования по влиянию количества тонкого помола на свойства и выходы годных обожженных анодов.

На основании литературных данных и опыта зарубежных компаний, были разработаны пять рецептов для изготовления опытных партий анодных блоков, с различным содержанием тонкого помола от 25 до 40%, соответственно с различным содержанием крупных и средних фракций, а также количества пека. С ростом количества тонкого помола увеличивается количество пека, как показано на рисунке 32. Рецепты изготовления анодов представлены в таблице 42.

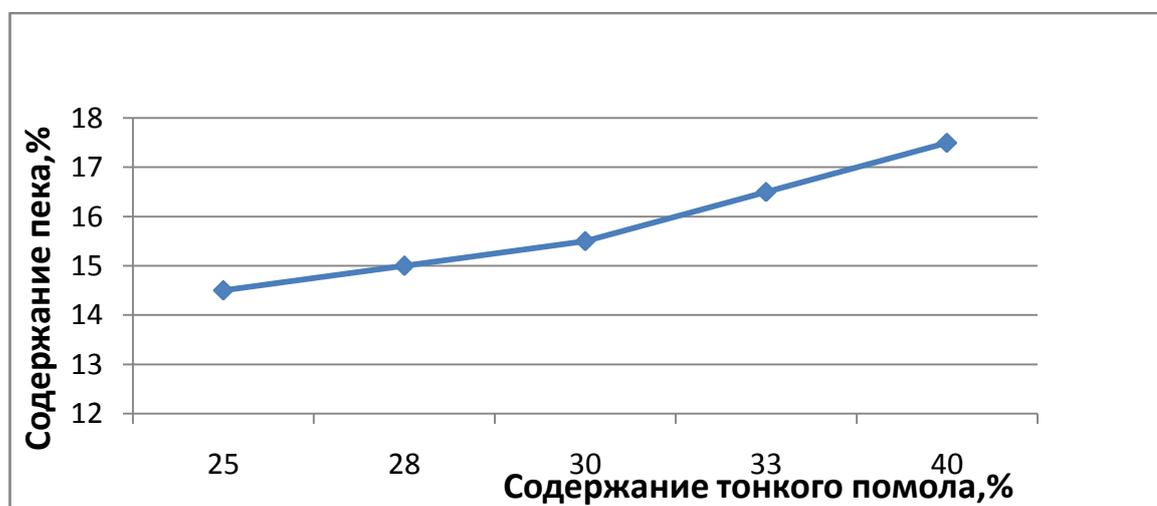


Рисунок 32 – Зависимость содержания пека от количества тонкого помола

Таблица 42 – Рецепты изготовления опытных анодных блоков

Фракции нефтяного кокса	Количество фракций и пека в опытных рецептах, %				
	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
-10+6 мм	17	17	20	15	14
-6+2,5 мм	28	28	17	27	30
-2,5+0 мм	30	27	33	25	16
-0,071 мм	25	28	30	34	40
Пек	14,5	15,0	15,5	16,5	17,5
Количество спрессованных анодов, штук	14	13	28	28	25

Спрессованные аноды были замерены и взвешены для определения кажущейся плотности заготовок и обратного расширения после прессования. После обжига заготовки также были замерены и взвешены для определения угара и плотности. В таблице 43 представлены результаты измерения обратного расширения заготовок после прессования. Как показывают результаты, обратное расширение по ширине заготовки в диапазоне изменения содержания тонкого помола 25-34% незначительно и составляет 0,5мм. Использование рецепта с количеством тонкого помола 40% привело к росту обратного расширения до 2 мм. Обратное расширение по длине блока выше, чем по ширине и при содержании тонкого помола 34, 40% составляет 10, 16,5 мм. Таким образом, увеличение количества тонкого помола более 30%, а соответственно и количества пека, приводит к росту обратного расширения спрессованной заготовки по длине, что приводит к разрыхлению структуры и появлению трещин.

Таблица 43 – Обратное расширение опытных анодных блоков после пресса

Наименование	Обратное расширение, мм				
	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Обратное расширение по ширине блока	0,5	0,5	0,5	0,5	2

Обратное расширение по длине блока	6,0	5,0	5,0	10,0	16,5
Количество тонкого помола в рецепте	25	28	30	34	40

В Таблице 44 и на рисунках 33,34 представлены результаты по измерению кажущейся плотности спрессованных и обожженных заготовок, а также выхода годного и количество основного брака по трещинам после обжига.

Таблица 44– Плотность спрессованных и обожженных анодов, выход годных и количество брака по трещинам обожженных анодов

Наименование показателей	Норма	Рец. 1	Рец. 2	Рец. 3	Рец. 4	Рец. 5
Дк спрессованных, г/см <sup>3</sup>	1,61	1,53	1,54	1,58	1,59	1,62
Дк обожженных, г/см <sup>3</sup>	1,54	1,48	1,53	1,53	1,54	1,57
Выход годного после обжига, %	85	64,3	61,5	35,7	25,0	4,0
Количество брака по трещинам	-	21,4	38,5	64,3	75,0	88
Количество тонкого помола, %	-	25	28	30	34	40

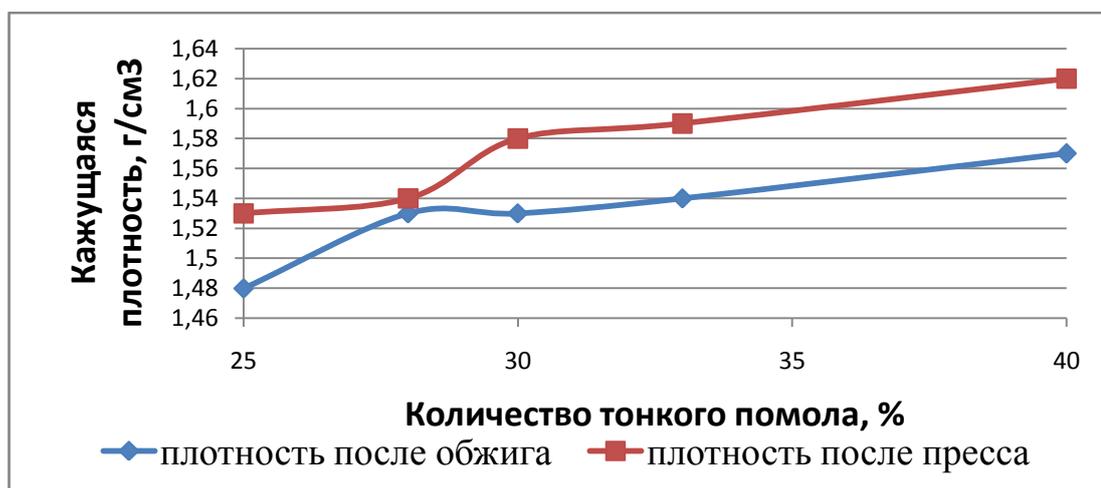


Рисунок 33 – Динамика изменение кажущейся плотности спрессованных и обожженных заготовок анодов от количества тонкого помола

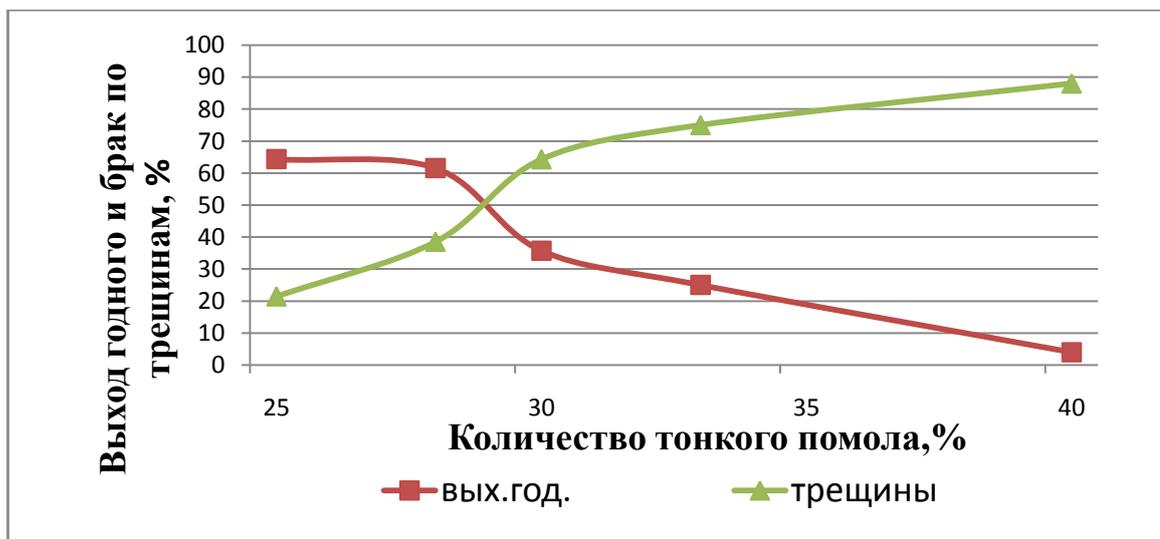


Рисунок 34 – Динамика изменения выхода годных обожженных анодов и брака по трещинам от количества тонкого помола

С увеличением количества тонкого помола в рецепте кажущаяся плотность прессованных и обожженных заготовок увеличивается. Для прессованных заготовок только в рецепте с содержанием тонкого помола 40% плотность анодов достигла регламентированного значения. Для обожженных заготовок плотность не менее  $1,54 \text{ г/см}^3$  достигнута только в рецептах №4,5 с количеством тонкого помола 34, 40%.

Выход годных обожженных заготовок по мере роста количества тонкого помола снижается с 64,3% до 4% и для всех рецептов выход годного ниже планового. Увеличение количества тонкого помола и пека в рецепте привело к росту количества летучих веществ и увеличению давления создаваемого ими в период максимального газовыделения при обжиге. Увеличение давления газообразных летучих веществ привело к росту количества трещин в заготовках и появлению значительного брака по трещинам (рисунок 34).

Таким образом, рецепты №1-3 не могут быть использованы по причине не достижения плотности обожженных блоков. У обожженных заготовок, изготовленных по рецепту №5 самый низкий выход годного, несмотря на соответствие плотности регламентированному значению.

Исходя из полученных данных, рецепт №4 был доработан с уменьшением количества тонкого помола до 30%, перераспределением сортовых фракций и, соответственно, с уменьшением количества пека в одном рецепте до 15,5%, в другом до 16% (таблица 45). По этим рецептам также были изготовлены опытные партии обожженных анодов.

Таблица 45 – Откорректированные рецепты обожженных анодов

Фракции нефтяного кокса	Количество фракций и пека в опытных рецептах, %		
	Рецепт 4	Рецепт 6	Рецепт 7
-10+6 мм	15	22	22
-6+2,5 мм	27	15	15
-2,5+0 мм	25	33	33
-0,071 мм	34	30	30
Пек	16,5	15,5	16,0
Количество спрессованных анодов, штук	28	25	25

На рисунках 35, 36 и в таблице 46 представлены результаты определения кажущейся плотности, выхода годного и количество брака по трещинам обожженных анодов изготовленных по откорректированному рецепту.

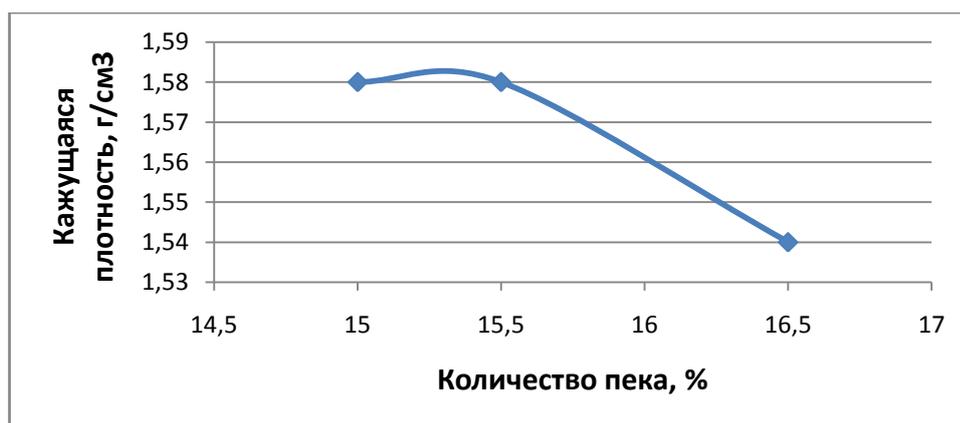


Рисунок 35 – Кажущаяся плотность обожженных анодов изготовленных по откорректированным рецептам

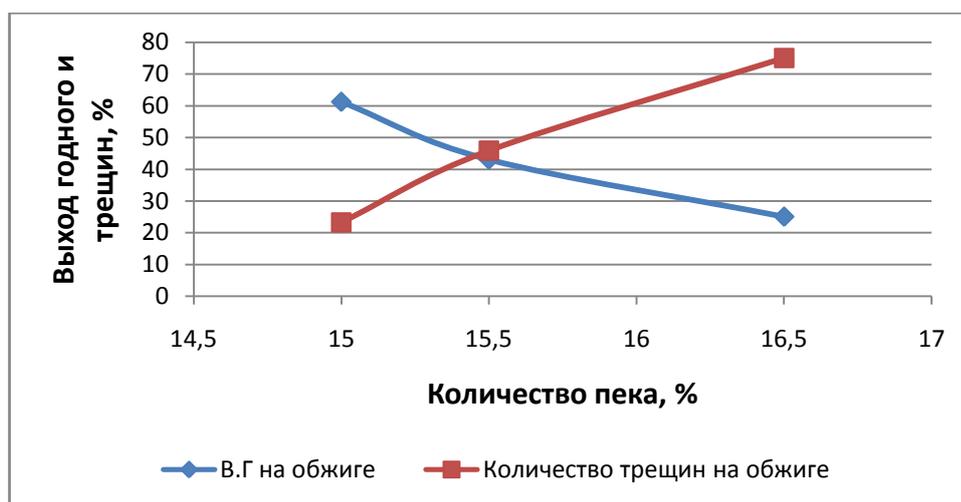


Рисунок 36 – Выход годного и количество брака по трещинам обожженных анодов, изготовленных по откорректированным рецептам

Таблица 46 – Плотность прессованных и обожженных заготовок анодов, выход годных и количество брака по трещинам обожженных анодов

Наименование показателей	Норма	Рец.4	Рец. 6	Рец. 7
Дк прессованных, г/см <sup>3</sup>	1,61	1,59	1,62	1,62
Дк обожженных, г/см <sup>3</sup>	1,54	1,54	1,58	1,58
Выход годного после обжига, %	88	25,0	43	61,2
Количество брака по трещинам	-	75	45,8	23,2
Количество тонкого помола, %	-	34	30	30
Количество пека, %		16,5	15,5	16,0

Анализ данных рисунков 35, 36 и таблицы 46 показывает, что корректировка рецепта в сторону уменьшения количества тонкого помола и снижения количества пека, позволила увеличить плотность обожженных анодов, повысить выход годного и снизить количество трещин обожженных анодов. Наилучшие результаты по выходу годного получены при использовании рецепта №7, который и взят за основу.

Физико-механические показатели анодов, изготовленных по рецепту №7 приведены в таблице 47 и полностью соответствуют требованиям.

Таблица 47 – Физико-механические свойства обожженных анодов, изготовленных по рецепту №7

Показатели	Дк, г/см <sup>3</sup>	Ди, г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ сж, МПа	Реакц. спос. в токе CO <sub>2</sub> , %	Зола,% не более
Требования	1,54-1,60	Не менее 2,05	36-42	91-95	0,5
Факт	1,58	2,07	40	93	0,3

Исследования по разработке оптимального рецепта, с целью достижения планового выхода годного продолжают. Намечены также исследования по влиянию режимов обжига на выход годного и брак по трещинам, а также работы по стабилизации технологических параметров производства на всех этапах их изготовления

3.5 Исследования влияния свойств пека на свойства и выход годных обожженных анодов.

В настоящее время, в России, имеет место дефицит каменноугольного пека-связующего с повышенной температурой размягчения и высоким коксовым остатком. Часть потребностей в пеке компенсируется экспортом из разных стран мира (например: Китай, Германия).

В данной работе были проведены опытно-промышленные исследования по опробованию пека Германии и определению влияния свойств отечественного и импортного пека на качество и выход годных обожженных анодов.. В таблице 48 представлена сравнительная характеристика свойств этих пеков.

Таблица 48 – Сравнительная характеристика отечественного пека и пека Германии

Наименование показателя	Отечественный пек		Пек Германии	
	Требования	Факт	Требования	Факт
Температура размягчения, °С	85-90	82	92-98	91

Нерастворимые в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %	не менее 31	35	24-33	27
Нерастворимые в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), %	не более 12	9	5-9	4-5
Выход летучих веществ, %	53-57	52	50-70	57
Зольность, %	не более 0,3	0,1	не более 0,3	0,1
Содержание влаги в пеке, %	не более 4,0	0,03	не более 4,0	0,03
Вязкость, сПз, при 175 <sup>0</sup> С	300-500 (факульт.)	410	300-500 (ф.)	361
Коксовый остаток, %	не менее 56	57	не менее 55	55

Пек Германии отличается от отечественного пека более высокой температурой размягчения и выходом летучих веществ, более низким выходом коксового остатка и содержанием нерастворимых в хинолине. Вязкость пека при температуре смешивания анодной массы 165...175 °С меньше у пека Германии по сравнению с отечественным пеком.

Опытные партии анодных блоков были спрессованы по рецепту №7.

В таблице 49 представлены результаты по определению кажущейся плотности, выхода годного и количества трещин опытной партии анодов на пеке Германии, в сравнении с отечественным пеком.

Таблица 49 – Плотность прессованных и обожженных анодов, выход годного и количество брака по трещинам

Наименование показателей	Отечественный пек	Пек Германии
Кажущаяся плотность прессованных заготовок, г/см <sup>3</sup>	1,62	1,62
Кажущаяся плотность обожженных заготовок, г/см <sup>3</sup>	1,58	1,58
Выход годного, %	61,2	56,4
Количество трещин, %	23,1	29,7

Таким образом, плотность обожженных заготовок при использовании отечественного пека и пека Германии имеет одинаково высокое значение.

Однако выход годного на пеке Германии ниже, а количество брака по трещинам выше, чем на отечественном пеке. Возможно, это не окончательные результаты и для пека Германии необходимо продолжить работы по оптимизации грансостава и количества пека.

#### Выводы по разделу три

1 Статистический анализ качества обожженных анодов показывает, что среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  по показателям: реакционной способности, действительной и кажущейся плотности, механической прочности при сжатии, теплопроводности, газопроницаемости, коэффициента термического расширения (КТР), удельного электросопротивления (УЭС) не соответствуют требуемым значениям, особенно по показателям механической прочности и теплопроводности, которые отвечают за термическую стойкость анодов при эксплуатации, газопроницаемости, которая оказывает существенное влияние на окислительную стойкость анодов. Фактические физико-механические значения по всем показателям также имеют отклонения от требований.

2 Результаты статистического анализа технологических параметров процесса производства обожженных анодов показывают, что по всем параметрам процесса (действительная плотность кокса после прокалки, зола кокса, чистота рассева фракций и тонкого помола, температура и время нагрева шихты, температура смешивания массы и температура анода при обжиге)  $\sigma$  и  $2\sigma$  больше требований. Среди них самые высокие среднеквадратичные отклонения имеют место по чистоте рассева сортовых фракций и тонкого помола, температуре и времени нагрева шихты, температуре смешивания шихты и максимальной температуре обжига анодов. Фактические физико-механические значения не стабильны и имеют отклонения от регламентируемых значений.

3 Из результатов статистического анализа выходов годной продукции и основных видов брака во время прессования и обжига следует, что среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  значительно больше требований.

При этом среднеквадратичные отклонения выхода годного на прессе значительно выше среднеквадратичного отклонения выхода годного на обжиге, это объясняется результатами статистического анализа технологических параметров процесса производства обожженных анодов, а именно со значительными отклонениями по всем параметрам процесса.

4 Нестабильность технологических параметров изготовления анодов, ухудшение качества массы на стадии прессования приводит к увеличению брака прессованных заготовок, в основном по трещинам и непропрессовкам, а также к появлению повышенного брака заготовок после обжига по трещинам и деформации.

5 Исследования по влиянию количества тонкого помола на плотность обожженных анодов и выход годной продукции показали, что увеличение количества тонкого помола более 30%, а соответственно и количества пека, приводит к росту обратного расширения спрессованной заготовки по длине до 16,5 мм, что приводит к разрыхлению структуры и появлению трещин.

6 Увеличение количества тонкого помола в рецепте приводит к увеличению плотности заготовок. При содержании тонкого помола 34, 40% плотность обожженных анодов достигла требуемых значений, а для прессованных заготовок при содержании 40%.

7 Выход годных обожженных заготовок по мере роста количества тонкого помола снижается с 64,3% до 4%, это объясняется тем, что увеличение содержания тонкого помола привело к росту количества летучих веществ и увеличению давления газообразных летучих веществ, что послужило появлению трещин в заготовках.

8 Корректировка рецепта в сторону уменьшения количества тонкого помола и снижения количества пека, позволила увеличить плотность обожженных анодов, повысить выход годного и снизить количество трещин обожженных анодов. Наилучшие результаты по выходу годного получены при использовании рецепта №7, который и взят за основу.

9 Результаты исследования влияния свойств отечественного и импортного пека на качество и выход годных обожженных анодов показали, что плотность обожженных заготовок при использовании отечественного пека и пека Германии имеет одинаково высокое значение, выход годного на пеке Германии ниже, а количество брака по трещинам выше, чем на отечественном пеке. Для улучшения данных показателей необходимо продолжить работы по оптимизации грансостава и количества пека Германии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ литературных данных показал, что качество анодов и их эксплуатационная стойкость зависят от многих технологических параметров производства, начиная со свойств исходного сырья (нефтяного или пекового кокса, каменноугольного пека), гранулометрического состава кокса, температурных и временных параметров подготовки массы, технологии прессования, обжига и заканчивая состоянием технологии на самих электролизерах.

2 По литературным данным одним из основных параметров, определяющих качество анодов является гранулометрический состав шихты, а именно количество и удельная поверхность тонкого помола. Качество обожженного анода зависит также от температуры, времени смешивания максимальной температуры обжига. Повышение температуры смешивания и температуры обжига приводит к увеличению плотности и прочности обожженного анода.

3 По результатам статистического анализа 9 показателей качества обожженных анодов, установлено, что по 8 показателям имеют место отклонения от средних значений выше регламентированного. Максимальные среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  наблюдаются по показателям механической прочности, теплопроводности, газопроницаемости.

4 По результатам статистического анализа технологических параметров процесса производства обожженных анодов установлено, что из 12 проанализированных параметров по 9 параметрам среднеквадратичные отклонения выше регламентированных значений.

5 По результатам анализа выходов годной продукции и основных видов брака при прессовании и обжиге установлено, что среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  и  $2\sigma$  по всем показателям не соответствуют требованиям.

6 Фактические физико-механические значения обожженных анодов, технологические параметры процесса производства анодов и значения выходов годной продукции и брака прессованных и обожженных заготовок не стабильны, имеют широкий диапазон разброса значений и не соответствуют регламентируемым значениям.

7 Результаты исследования влияния количества тонкого помола на плотность обожженных анодов и выход годной продукции показали, что только для двух рецептов с количеством тонкого помола 34, 40% плотность обожженных анодов достигает требуемых значений на нижнем уровне, однако выход годного при этом очень низкий и составляет 25 и 4% соответственно. В рецепте с минимальным количеством тонкого помола 25% и пека 14,5% достигнут достаточно высокий выход годного 64,3% , но плотность обожженных анодов очень низкая 1,48 г/см<sup>3</sup> и не соответствует требованиям.

8 Для повышения физико-механических показателей и выхода годных обожженных анодов была произведена корректировка гранулометрического состава рецептов. Обожженные аноды изготовленные с использованием 30% тонкого помола и 16% пека имеют высокие плотность и механическую прочность, низкую реакционную способность. Выход годного опытной партии обожженных анодов составил 61,2%, что ниже планового 85%

9 .Результаты исследования влияния свойств отечественного и импортного пека на качество и выход годных обожженных анодов показали, что плотность обожженных заготовок при использовании отечественного и импортного пека

имеет одинаково высокое значение, выход годного на импортном пеке ниже, а количество брака по трещинам выше, чем на отечественном пеке. Возможно, это не окончательные результаты и для пека Германии необходимо продолжить работы по оптимизации грансостава и количества пека.

10 Исследования по разработке оптимального рецепта, с целью достижения планового выхода годного продолжаются. Намечены также исследования по влиянию режимов обжига на выход годного и брак по трещинам, а также работы по стабилизации технологических параметров производства на всех этапах их изготовления

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Meier M.W. Cracking Behaviour of Anodes./ M.W Meier //PhD Thesis, Federal Institute of Technology (ETH), Ziirich, Switzerland, 1996.
- 2 Халс, К.Л. Производство анодов. / К.Л.Халс // Первое издание. Пер. с англ. под ред. Профессора Полякова П.В. Красноярск; Изд-во; ООО «Классик-центр», 2004.-452 с.
- 3 Perruchoud R.C. , Maier M.W.,Fisher W.K. R&D Car,on Ltd,AIME// Light Metals,1996.-P. 543-549
- 4 Халс, К.Л Процесс адаптации состава, состоящего из тонкого порошка: смешивание, формование / К.Л.Халс, Р. Перричауд, В. Вэлч, В. Фишер // Краткий обзор. – Швейцария, 2000.- 8 с.
- 5 Келлер, Ф Обжиг анодов для алюминиевой промышленности./Ф. Келлер, П.Сульг //Сър, Швейцария: Изд-во «Каллиграфия», 2007.-366 с
- 6 Янко, Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров: научно производственное издание/ Э.А. Янко. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001 – 671 с.
- 7 Селезнев, А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А.Н.Селезнев. – М.: Профиздат, 2000. – 234 с.
- 8 Колодин, Э.А. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров: учебное пособие / Э.А. Колодин, В.А. Свердлин, Р.В. Свобода. – М.: Металлургия, 1980. – 84 с.
- 9 Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е.Ф.Чалых. - М.: Металлургия, 1972. – 432 с.
- 10Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е.Привалов, М.А. Степаненко – М.:Металлургия, 1981. – 208 с.
- 11Твредохлебов, 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.

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 Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс: учебное пособие / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 80 с.

14 Шакенев, Р.К.-К. Применение нефтяного кокса в зависимости от его свойств / Р.К.-К. Шакенев, А.Ж. Касенов // Путь науки. – 2016. -- № 1 (23). – С. 11-13.

15 Мельникова, Н.С. Исследование состояния пекококсовых композиций при нагревании до 350 °С / Н.С. Мельникова, В.В. Зеленина, И.Ф. Сухоруков, В.А. Смоленцева // Цветные металлы. – 1971. – №6. – С. 44 - 46

16 Молокова, Т.Л. Влияние скорости нагревания при температурах обжига до 450 °С на объемно-весовые и качественные изменения углеграфитовых заготовок / Т.Л. Молокова // В сб.: Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции. – Челябинск, 1975. – №7. – С. 192-197.

17 Янко, Э.А. Углеродные аноды для алюминиевых электролизеров / Э.А. Янко. – М.: Изд. Дом «Рудаиметаллы», 2001. – 673 с.

18 Фокин, В.П. Усовершенствование технологии обжига электродных материалов / В.П. Фокин, А.А. Малахов, С.А. Малахов, С.В. Сошкин // Цветные металлы. – 2002. – №4. – С. 48-52.

19 Атманский, А.И. Исследование влияния условий обжига на физико-химические свойства и степень однородности углеграфитовых изделий / А.И. Атманский. – Дисс. – Свердловск, 1968. – 146с.

20 Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А.К. Сомов, В.В. Ключников – М.: Металлургия, 1985. – 129 с.

21 Левашова, А.И. Химическая технология углеродных материалов / А.И. Левашова, А.В. Кравцов – Томск: Изд-во: ТПУ, 2008 – 112 с.

22 Свердлин, В.А., Щукин В.А. // Цветные металлы. 1978. – №12. – 31-35 с.

23 Friedherz, B. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview / Friedherz Becker, Frank Goede // Aluminium Essen – 2006. – P.15.

24 Martirena, H. ALUAR Alumino Argentino, AIME // Light Metals, 1983. – P. 749-764.

25 Keller, F. The effect of firing technology on the quality of the anode / F.Keller // R&D Carbon Ltd Case Postale 362, 3960 Sierre, Switzerland – P24.

26 Piffer, V. Process optimization in bake furnace / V. Piffer, P. Miotto, C. Katol, M. Meiei, R. Perruchoud, P. Sulgei // R&D Carbon Ltd, AIME // Light Metals, 2007. – P. 6.

27 Hulse, K. L. Process Adaptations for Finer Dust Formulations: Mixing and Forming / K. L. Hulse, R.C. Perruchoud, K.F. Werner K. F, B. J. Welch // R&D Carbon Ltd. AIME // Light Metals, 2000. – P. 8.

28 Общие сведения. Прессование. – [https://studopedia.ru/11\\_61805\\_vliyanie-osnovnih-tehnologicheskikh\\_parametrov-na-protsess-pryamogo-pressovaniya-i-kachestvo-izdeliy.html](https://studopedia.ru/11_61805_vliyanie-osnovnih-tehnologicheskikh_parametrov-na-protsess-pryamogo-pressovaniya-i-kachestvo-izdeliy.html)

29 Чалых, Е. Ф. Обжиг электродов/ Е.Ф. Чалых – М.: Metallurgy. – 1981.– 116 с.

30 Фиалков, А.С. Углеродистые материалы / А.С.Фиалков. –М.: Энергия, 1979. – 320 с.