

УДК 665.777.4

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ

Б.Ш. Дыскина, В.Э. Мордухович

Представлены методы оценки микроструктуры игольчатых коксов фирм поставщиков (Сопосо СТ-19) и входного контроля у потребителей (ГОСТ 26132-84). Показана принципиальная возможность использования метода определения коэффициента анизотропии частиц коксов для оценки структуры.

Ключевые слова: игольчатый кокс, изотропный кокс, коэффициент теплового расширения, оценка микроструктуры, коэффициент анизотропии.

Технология графитированной продукции основана на применении нефтяных или пековых коксов и каменноугольного пека в качестве связующего и пропиточного импрегната. В зависимости от условий эксплуатации графитированных электродов используют коксы, отличающиеся микроструктурой и массовой долей серы. В производстве рядовых г электродов сечением до 400 мм, работающих при плотностях тока до 17 А/см^2 , сырье – малосернистые коксы с массовой долей серы не более 1,0 % (ГОСТ 22898–78 [1]) и оценкой микроструктуры 4,2–4,6 балла (ГОСТ 26132-84 [2]). При этом ГОСТ 22898–78 не предусматривает требования по оценке микроструктуре. Для крупнотоннажных электросталеплавильных печей необходимы высококачественные крупногабаритные графитированные электроды сечением 500–610 мм, в том числе пропитанные для работы на плотностях тока $25\text{--}35 \text{ А/см}^2$. Такие электроды или импортируют, или изготавливают исключительно на основе импортных игольчатых коксов. В равной мере применяют прокаленные игольчатые коксы нефтяные и пековые из очищенного каменноугольного пека.

Зарубежные производители игольчатых коксов оценку структуры осуществляют интегрально – по коэффициенту теплового расширения (КТР) особым образом изготовленного по методике Сопосо СТ-19 [3] графитированного образца. Методика включает все стадии изготовления графита: измельчение в мельнице прокаленного кокса до получения порошка, содержащего 55 % частиц размером менее 0,075 мм; приготовление смеси этого порошка и связующего пека; прессование выдавливанием электрода диаметром 19 мм. Выдавленный электрод обжигают, графитируют. После графитации его обрабатывают на станке и получают образец для измерения с помощью оптического затвора теплового расширения вдоль оси прессования в пределах температурного интервала $30\text{--}98 \text{ }^\circ\text{C}$. Расширение опытного образца сравнивают с эталоном. Оборудование для реализации методики составляет 1 млн долларов США.

Для входного контроля импортных игольчатых коксов разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры Petroleum and pitch cokes. Microstructure evaluation method [2]. Сущность оценки микроструктуры заключается в сравнении микроструктуры испытуемых образцов коксов с контрольной шкалой эталонных микроструктур. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивают в баллах по преобладающей структурной составляющей или средневзвешенной величине, если в поле зрения две или более структурных составляющих. Суммарное число анализируемых полей зрения для каждого штабика должно быть не менее 30 (для коксов КНПС – не менее 60) при равномерном распределении в плоскости шлифа. Методика приготовления образца для исследования включает дробление средней пробы испытуемого прокаленного кокса; рассев через сита с сетками № 2 и 4. Частицы кокса, не прошедшие через сито с сеткой № 4, измельчают до получения зерен размером 2–4 мм. Частицы кокса размером менее 2 мм отбрасывают. Зерна 2–4 мм заливают шеллаком и прессуют штабики. Затем их шлифуют с использованием корундовых микропорошков марок М-28, М-14, М-7 или М-5 и полируют на водной суспензии окиси хрома.

Из сравнительной табл. 1, видно, что нефтяные игольчатые коксы фирмы «Коноко» разных марок отличаются значениями (КТР). Установлена зависимость, чем меньше значение КТР игольчатого кокса, тем выше оценка микроструктуры. На регулярных коксах фирмы «Коноко» отсутствуют требования по КТР.

Таблица 1
Требования и типичные свойства нефтяных коксов фирмы «Коноко»

Марка кокса	КТР, $\times 10^{-7}$, град ⁻¹		Оценка микроструктуры, балл	
	Спецификация,* не более	Типичные свойства	Требования,** не менее	Типичные свойства
SP – super premium	2,0	1,4–1,8	5,7	5,8–6,0
NP – normal premium	3,0	2,3–2,7	5,5	5,6–5,7
IP – intermediate premium	4,0	3,4–3,8	5,3	5,3–5,4
BP – basic premium	6,5	4,5–6,0	4,9	5,0–5,2
AA – regular grade	–	–	–	4,1–4,3

* Проспектные данные фирмы «Коноко»; ** ГОСТ 26132-84 [2].

Цель данной работы – определить возможность использования для оценки микроструктуры коксов более простого метода определения коэффициента анизотропии. Подготовка пробы для исследования ограничивается приготовлением частиц коксов заданных размеров 2–4 мм и 1–2 мм. Размеры частиц по осям x и y определяли с помощью лупы МБС-2.

Для сравнительного исследования использовали коксы с известной оценкой микроструктуры по ГОСТ 26132-84. Исследовали нефтяные рядовые (марки КЗГ) и опытные нефтяные коксы замедленного коксования и кубовые коксы КНПС, а также импортные игольчатые коксы нефтяные марок SP и NP (Коноко) и пековый (Мицубиси).

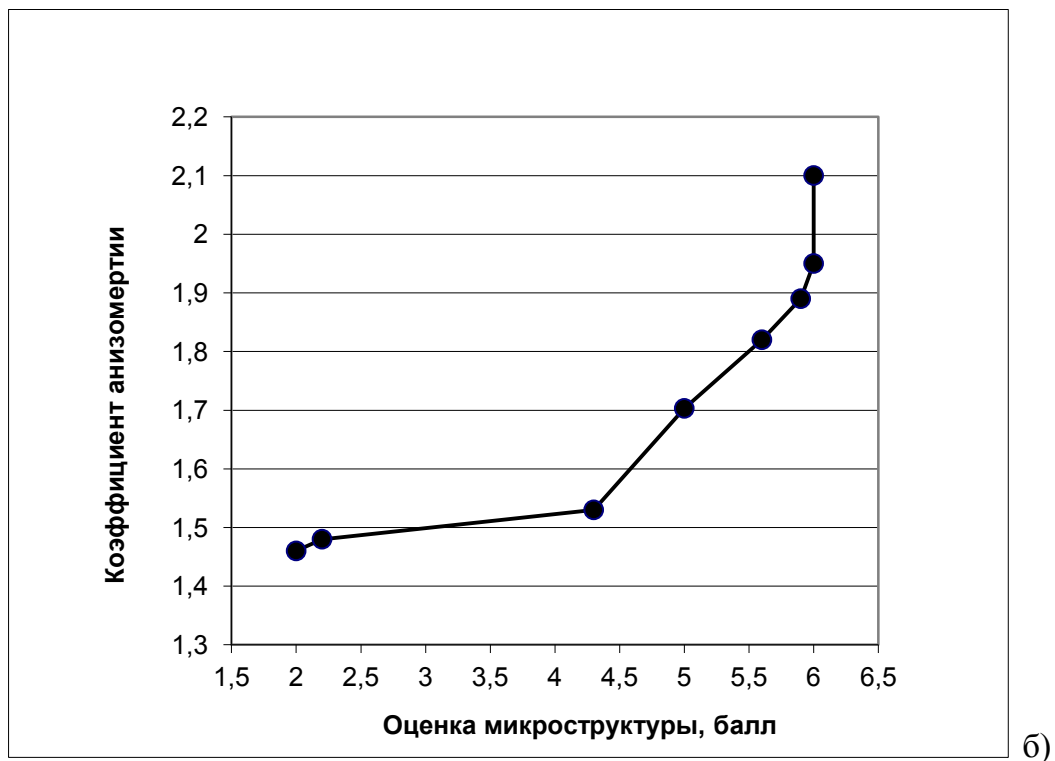
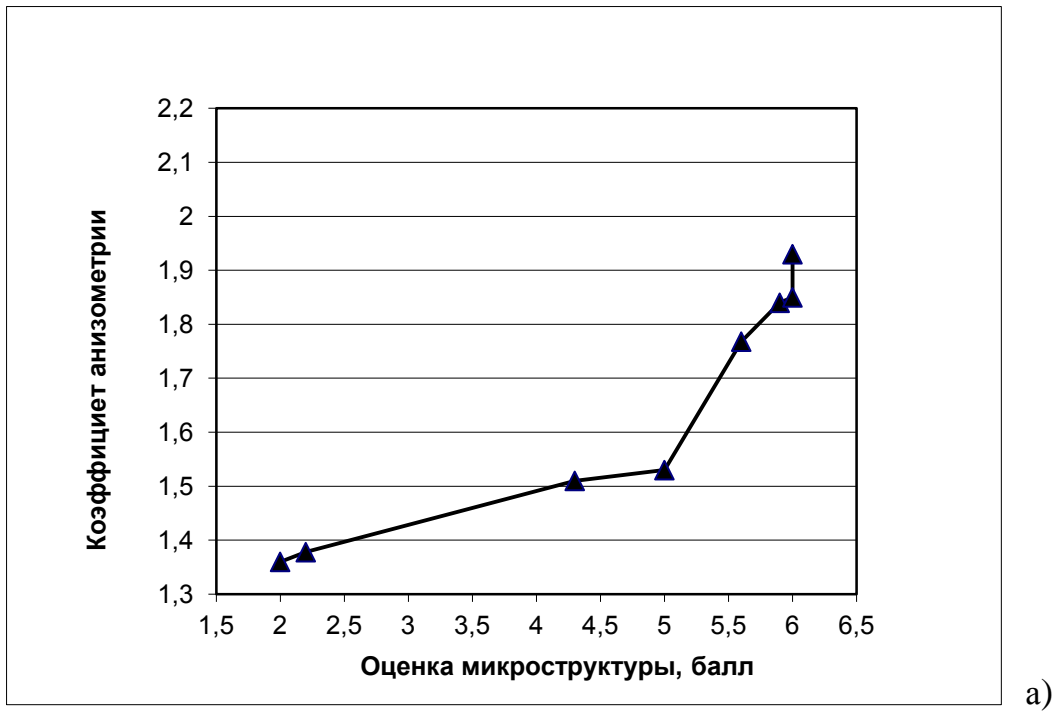
Для рядового кокса марки КЗГ (аналог кокса AA – regular grade, табл. 1) с оценкой микроструктуры 4,4 балла коэффициент анизотропии (Ka) составил 1,51–1,53. Из табл. 2 и рис. (а) видно, что меньшие значения Ka характерны для коксов марки КНПС, а более высокие – для игольчатых коксов.

Таблица 2

Оценка микроструктуры и коэффициент анизотропии
коков разной структуры

Кокс	Оценка микроструктуры, балл	Коэффициент анизотропии (Ka) частиц размерами:	
		2–4 мм	1–2 мм
КНПС-1	2,0	1,36	1,46
КНПС-2	2,2	1,38	1,48
КЗГ	4,4	1,51	1,53
Игольчатые (ИК)			
Нефтяной опытный-1	5,1	1,53	1,70
Нефтяной опытный-2	5,6	1,77	1,82
Нефтяной NP (Коноко)	5,5-5,7	1,85	1,95
Нефтяной SP (Коноко)	5,7	1,94	2,10
Пековый (Мицубиси)	6,0	1,84	1,89

Игольчатый и изотропный коксы различаются коэффициентами анизотропии и свойствами, применяются для разных промышленных целей. Анизотропные структуры игольчатых коксов обеспечивают эффективное применение в технологии графитированных электродов, где реализуются высокая электропроводность вдоль оси прессования, низкие КТР и окисляемость. Изотропные структуры коксов КНПС в производстве углеродных конструкционных материалов, обеспечивают высокую прочность, низкий уровень усадки, изотропность свойств.



Зависимость коэффициента анизотропии
от оценки микроструктуры частиц коксов размерами:
а) 2–4 мм; б) 1–2 мм

Заключение. Сравнением результатов исследований структуры нефтяных и пековых коксов разными методами установлено, что анизометрию частиц коксов определяет микроструктура. Показана принципиальная возможность экспресс метода оценки структуры коксов по коэффициенту анизометрии частиц размерами 2–4 и 1–2 мм.

Библиографический список

1. ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия.
2. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры.
3. Conoco ST-19. Методика определения коэффициента теплового расширения нефтяного кокса. In this brochure, Conoco refers to Conoco inc. and/or affiliated companies, Houston, Texas, USA.

[К содержанию](#)