



Международная
научно-практическая конференция
«Теория и практика тепловых процессов
в металлургии»
(18-21 сентября 2012 г.)



ПЕЧИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Губинский М.В., Федоров С.С., Ливитан Н.В.,
Барсуков И.В., Гогоци А.Г., Бродниковский Н.П.

Национальная металлургическая академия Украины (НМетАУ),
г.Днепропетровск, Украина

American Energy Technologies CO., г.Чикаго, США,

Центр материаловедения, г.Киев, Украина

Качество металлургической продукции во многом определяется свойствами углеродных изделий (графитовых блоков, графитированных электродов, анодов и анодных масс), применяемых в технологии ее производства. Особое значение это имеет в технологиях производства алюминия и сталей в электродуговых печах, где потребляют соответственно 450–500 кг и 4,5–10 кг углеродных изделий на 1 т готовой продукции [1-3].

В свою очередь характеристики углеродных изделий зависят от свойств исходного углеродного материала, что объясняет значительный интерес металлургов к этой «приграничной» области техники, смежной с химической переработкой нефти, а также к агрегатам и процессам подготовки углеродных материалов [4-5]. В то же время производство углеродных материалов является самостоятельным направлением химической промышленности, так как эти материалы все шире используются в технике, например, при изготовлении аккумуляторных батарей для электронных приборов, электромобилей, углерод-углеродных изделий и т.д. В этой связи одной из основных задач развития углеродной промышленности является повышение качества продукции путем минимизации вредных примесей в углеродных материалах [6-8].

Исходным сырьем для производства углеграфитовых изделий являются нефтяной кокс, антрацит и природный графит. Поэлементный состав сырого («зеленого») нефтяного кокса включает [3,9-11]: 88-95 % углерода; 3-4 % водорода; 1-2 % азота; 0,58-6 % серы и 1-7 % кислорода. В среднем кокс содержит 5-12% влаги, 8-12% летучих, 0,1-0,2% золы. Фракционный состав сырого кокса, подготавливаемого для термической обработки, – +8мм - 10-20%; 8-4мм - 15-25%; 4-2мм - 15-25%; 2-1мм - 10-20%; <1-0.5мм - 10-25%. Наличие большого количества водорода, серы и других примесей в сыром коксе требует дополнительной его обработки перед использованием. В литературе этот процесс называется *облагораживанием* и, по сути, сводится к высокотемпературной обработке кокса в печах различных конструкций. При этом температура обработки определяет качество конечного продукта и соответственно его цену на рынке. Так, некондиционный топливный кокс стоит от 10 – 30 \$/т, а кокс для анодных изделий, прокаленный при температуре 1300°С - 200-270\$/т [12]. Кроме температуры состав и качество прокаленного кокса определяется продолжительностью и технологией термической обработки.

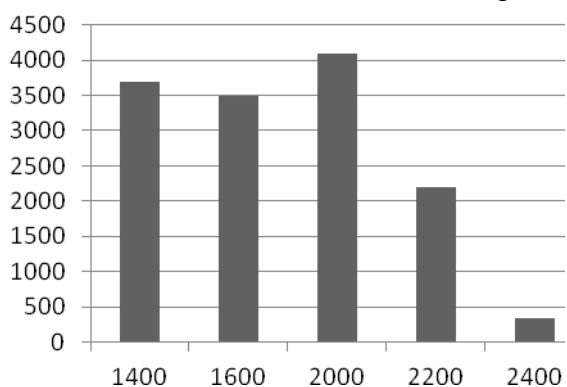


Рис.1 Зависимость влияния температуры на содержание ванадия (V) в коксе [6]

В состав прокаленного кокса, получаемого на предприятиях России, входят: сера 0,4-3,2%, летучие до 1%, зола 0,09-0,6% в том числе с примесями ванадия до 0,05%, кремния до 0,08% и других металлов [2]. Наличие 0,1% ванадия в алюминии приводит к снижению его электропроводности на 13-14% [13]. Одним из эффективных путей снижения вредных примесей в коксе является увеличение температуры обработки кокса. По данным [9] при прочих равных условиях содержание ванадия в коксе (рис.1) сокращается на порядок.

Качество сырого зеленого кокса зависит от его гранулометрического состава, а также от особенностей технологии его получения. Мелкие и крупные фракции кокса имеют существенные отличия физико-химических свойств. Это относится к количеству летучих, серы, зольности. Примечательно, что прокаливание кокса заметно нивелирует разбег в показателях качества сырья.

Учитывая все выше приведенные особенности прокаливания нефтяного кокса, а также повышение требований к качеству углеродного продукта, промышленная компания American Energy Technologies CO. (АТЕС) предложила двустадийную технологию прокаливания нефтяного кокса, включающую первую стадию - нагрев кокса до температуры 900-1200°С с целью удаления основной части летучих продуктов и обеспечения стабильного качества кокса - и

вторую стадию - высокотемпературную обработку кокса в печи с электротермическим кипящим слоем при температуре 2000-2500°C. В результате высокотемпературной обработки содержание вредных примесей обеспечит возможность получения высококачистого углеродного продукта, который может быть использован как в металлургии, так и при производстве химических источников тока.

В рамках программы Департамента Энергетики США Global Initiatives for Proliferation Prevention Национальная металлургическая академия Украины (Днепропетровск), Центр материаловедения (Киев) и КБ «Южное» (Днепропетровск) выполняют проекты (P482, P483) по разработке печей для реализации технологии АТЕС. Задачей первого этапа проекта был выбор типа печи для реализации первой стадии переработки нефтяного кокса при 900-1200°C. Основными критериями при выборе конструкции печи были: минимальные капитальные затраты и затраты на энергоносители, выполнение экологических требований по вредным выбросам для условий работы в США.

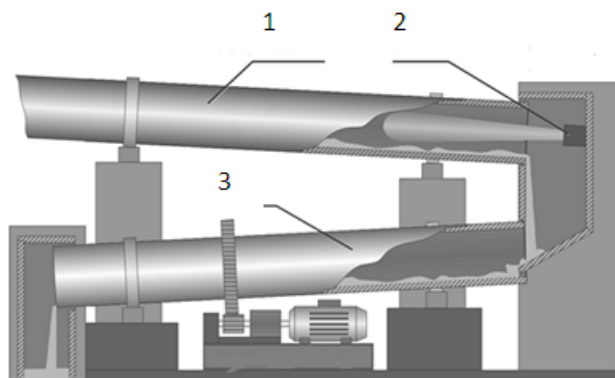


Рис.2 Схема вращающейся печи
1-печь, 2-горелка, 3-холодильник

Исходными данными для анализа были приняты: производительность печи по готовому продукту 1т/ч, температура нагрева кокса - не менее 900°C, продолжительность выдержки кокса при этой температуре не менее 20 минут, охлаждение кокса без доступа воздуха до температуры 300°C, что предотвращает самовозгорание кокса на воздухе.

Отходящие из печи газы содержат летучие продукты, требующие дожигания и оксиды серы, образующиеся при прокаливании кокса. Это требует установки очистного оборудования. Гранулометрический состав обрабатываемого материала 0,2-9,5 мм.

В рамках работы были рассмотрены следующие типы печей: вращающиеся (рис.2) и циклонные (рис.3) печи с газовым нагревом, электропечи сопротивления: вращающиеся (рис. 4), с кольцевым подом (рис 5), с пульсирующим подом (рис.6), с движущимся плотным слоем (рис.7).

Традиционно в нефтехимической промышленности получили распространение вращающиеся печи (рис.1), которые, кроме указанных на схеме, имеют в своем составе печь дожигания летучих продуктов и коксовой пыли, а так же котел-утилизатор, работающий на отходящих из этой печи продуктах сгорания. Существующие вращающиеся печи имеют длину 40-60 м и производительность до 10-12 т/ч. Недостатками печей является большой унос и угар кокса, а также невозможность полного дожигания летучих продуктов в рабочем пространстве печи. Это приводит к тому, что химическая теплота отходящих продуктов в тепловом балансе составляет более 40% [14]. КПД таких печей, без учета выработки пара в КУ не превышает 25%.

По рекомендациям [11] количество летучих, удаляемых из материала, принималось равным 70% от их содержания в исходном сырье, а унос материала в виде пыли - 10%. В связи с малым размером печи, дожигание летучих продуктов в рабочем пространстве не учитывалось.

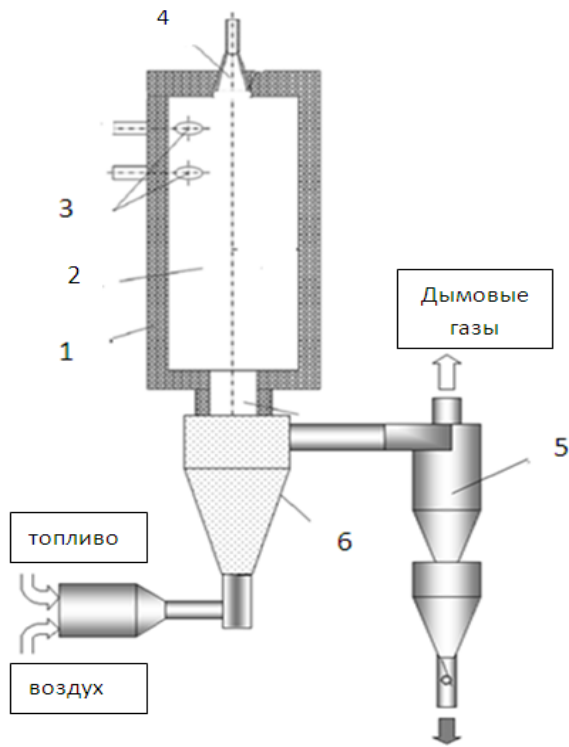


Рис.3 Циклонная печь
1- циклонная печь, 2- рабочая камера, 3- подвод природного газа и воздуха, 4- подача сырья, 5- циклон для разделения продуктов сгорания и кокса, 6 – камера кипящего слоя.

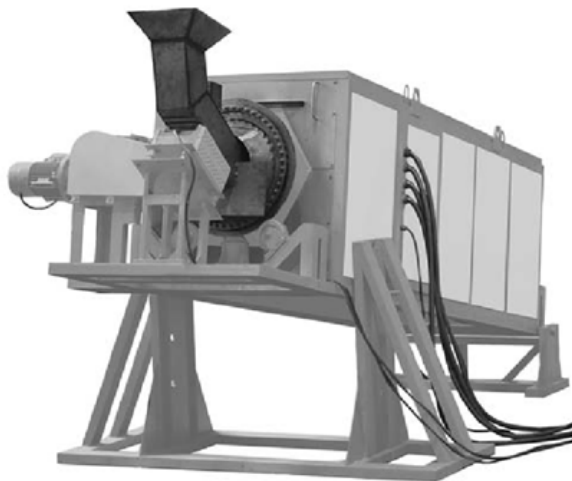


Рис.4 Электрическая барабанная печь
ПБ 5.27/5 ООО «Уралэлектрпечь»(
<http://uralelectropech.promzone.ru>)

При рассмотрении циклонной печи нами был использован опыт обжига мелкодисперсного известняка [15], накопленный на кафедре промышленной теплоэнергетики НМетАУ. Схема печи приведена на рисунке 3. В состав печи входят: собственно циклонная печь с тангенциальным подводом продуктов сгорания, полученных при сжигании природного газа в форкамере; камера кипящего слоя, в которой так же происходит сжигание природного газа; циклонный агрегат, служащий для разделения готового материала и продуктов сгорания. Для использования циклонной печи необходима дополнительная подготовка исходного сырья. Максимальный размер частиц не должен превышать 3мм. Процесс обработки происходит в потоке продуктов сгорания. Частицы размером до 1 мм обрабатываются непосредственно в циклонной печи. Частицы размером более 1 мм поступают в камеру с кипящим слоем, где продолжается процесс их нагрева. Распределение топлива следующее: циклонная печь 70%, кипящий слой 30%.

Обеспечить требуемую температуру обработки нефтяного кокса (от 900°C) на первой стадии (согласно технологии АТЕС) возможно за счет использования электропечей сопротивления. В свою очередь это позволяет значительно уменьшить объём отходящих газов, угар углеродного материала и унос пыли, что значительно сократит затраты на систему очистки и повысит эффективность печи. Ниже представлены несколько вариантов электропечей печей, отличающихся системой перемещения материала.

Так муфельная трубчатая печь производства ООО «Уралэлектрпечь» (рис.4) с внешним электрическим обогревом состоит из вращающегося рабочего барабана с электромеханическим приводом вращения и камеры нагрева, установленных на опорной (поворотной) раме. Камеры нагрева электропечей оснащены проволочными нагревателями спирального типа. Барабан электропечи изготовлен из графито-шамотного материала. Аналогичные печи

изготавливает ЗАО «Кераммаш» г. Краматорск. Производительности печей соответствуют поставленным задачам.

Известны также конструкции печей с тарельчатым подом для обжига кокса (рис.5) [11].

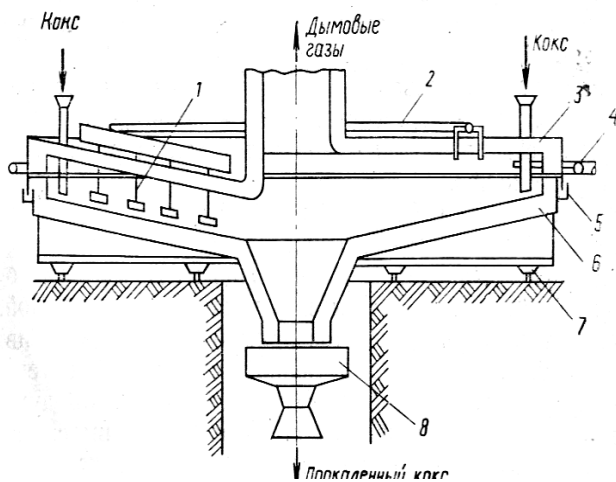


Рис.5 Печь с тарельчатым подом
1 – скребки, 2 – воздухопровод, 3 – неподвижная часть печи, 4 – газопровод, 5 – гидрозатвор, 6 – вращающаяся часть печи, 7 – опорные ролики, 8 – разгрузочное устройство.

рельчатый подом для обжига кокса (рис.5) [14]. Нагрев нефтяного кокса в этих печах осуществляется непосредственно электрическими нагревателями, расположенными на стенах и своде печи. Нагреваемый слой материала соответствовал максимальному размеру куска и равнялся 9,5мм. Вычисления проводилось с использованием метода Гаусса, с сеткой $\Delta x = 2 \text{ мм}$, $\Delta t = 1 \text{ с}$. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Удаление материала из печи может проводиться с использованием скребка и наклона подины с углом до 10° через канал, расположенный по оси печи в соответствии с рекомендацией [11]. При движении материала в канале разгрузочного устройства производится адиабатная выдержка, предусмотренная в технологии обработки.

Таблица 1 Размеры тарельчатой печи
производительностью 1т/ч

Температура печи, °С	Наружный диаметр пода печи при нагреве кокса до 900°С, м
1100	3,5
1200	3,2
1300	2,9

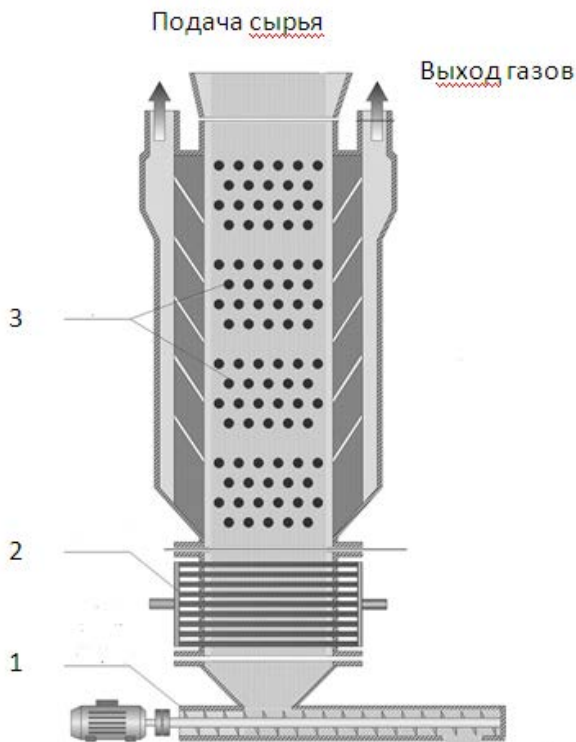


Рис.7. Печь с движущимся плотным слоем.
1 – шнековый транспортер, 2- водоохлаждаемый холодильник. 3- электронагреватели

Аналогично проводился расчет нагрева материала в печи с пульсирующим слоем [16], при этом ширина подины была принята равной 0,5 м, длина рабочего пространства составила 11-15 м.

Также была рассмотрена возможность прокалики кокса в электропечах с движущимся плотным слоем (рис. 6), принцип работы которых аналогичен функционированию теплообменников для мелкозернистых сыпучих материалов [17-19]. Сырой нефтяной кокс подается в рабочее пространство печи, в которой расположены трубочатые электронагреватели. При движении материала в плотном слое он контактирует с нагревателями и нагревается до заданной температуры. Летучие продукты удаляются из печи через каналы, расположенные по высоте

рабочего пространства. Готовый продукт поступает в холодильник, расположенный под печью.

Результаты расчетов показали, что при температуре нагревателей 1000-1200 °С высота рабочего пространства печи составит 1,4-1,5 м. Основным недостатком печи является возможность спекания кокса при выходе летучих продуктов в местах местного перегрева.

Основные технико-экономические показатели рассмотренных типов печей приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Техничко-экономических показатели печей для прокатки кокса

Тип печи	Удельный расход энергии, кВт·ч/т	Ориентировочная масса печи, т	Габаритные размеры печи
Вращающаяся печь с газовым отоплением	925,5 (98, 3м ³ /т)	21	Диаметр 1,57м, Длина 7м
Вращающаяся печь с внешним электронагревом производительностью 0,416 т/ч	890	-	Диаметр 0,96м, Длина 5м
Электрическая печь с пульсирующим подом	423	6	Длина печи 12,6м, Сечение рабочего пространства 0,6х0,5м
Электрическая печь с тарельчатым подом	400	4	Наружный диаметр рабочего пространства- 3,8м
Циклонная печь	850 (90м ³ /т)	11	Внешний диаметр циклона 1,27м Высота циклона 2м, Высота камеры кипящего слоя 1м
Электропечь с движущимся плотным слоем	420	2	Высота печи 1,5м Сечение рабочего пространства 0,54х0,5м

Анализ результатов показывает, что в топливных печах удельное энергопотребление за счет потерь теплоты с уходящими газами вдвое выше по сравнению с электрическими печами. Утилизация же теплоты уходящих газов требует дополнительных капитальных затрат на установку котлов утилизаторов, одновременно значительно возрастают капитальные и эксплуатационные затраты на очистку продуктов сгорания от оксидов серы. Использование электропечей так же приводит к значительным энергозатратам, связанным с безвозвратной потерей теплоты готового продукта при охлаждении его в водяном холодильнике. В связи с этим с нашей точки зрения наиболее перспективным является использование в качестве сырья не сырого, а кальцинированного кокса, имеющего пониженное электрическое сопротивление, что позволит реализовать процесс нагрева путем прямого пропускания тока через слой материала, обеспечить возможность утилизации теплоты готового продукта и снизить затраты на очистку газов, а также возможность существенного повышения температуры обработки кокса.

Библиографический список

1. О.Ф. Гаголева Кокс нефтяной/Мир нефтепродуктов , №3, 2009, с38-41.
2. Достижения и перспективы в области прокаливания нефтяных коксов/ М.М.Ахметов, Э.Г. Теляшев., Н.Н. Карпинская, В.В Борзилова, С.А.Зайцева/ Нефтехимия и нефте переработка, №9, 1998, с47-54
3. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства./ В.П.Твердохлебов, С.А. Храменко, Ф.А. Бурюкин, И.В. Павлов, С.Е. Прошкие /Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия.№4,2010, с369-386
4. Панов А.Г., Рогожина Т.В. К вопросу о выборе науглероживателя при производстве синтетических чугунов – Сборник докладов Литейного консилиума №2«Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов» -Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. С.1-5
5. Гасик М.М., Гасик М.И. и др. Комплексная модель прокаливания антрацита в электрокальцинаторе // Электromеталлургия, № 2, 2007.
6. I. Barsukov. Applications for Battery Carbons.Battery Power Products and Technology, v. 4, 9, P.30 (2000).
7. I.V. Barsukov, J.E. Doninger, P. Zaleski and D. Derwin. Recent developments on the use of graphite in alkaline battery systems. ITE Letters on Batteries, New Technologies and Medicine, v. 2, 1, P. 106-110 (2000).
8. I. Barsukov, M. Gallego and J. Doninger. Novel materials for electrochemical power sources – Introduction of PUREBLACK® Carbons. J. Power Sources 153 P. 288-299 (2006).
9. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса, М. Химия. 1973, 296с
10. Глаголева О.Ф., Ковальчук Р.С. Снижение неоднородности кокса замедленного коксования. Подготовка класса к прокаливанию, Мир нефтепродуктов, №5, 2007. С18-21
11. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А. Технологические расчеты установок переработки нефти, М., Химия, 1987,352с
12. Качество нефтяного кокса, производимого в ТОО» Атыраульский НПЗ»/ Ф.Б. Кайрлиева, Г.А. Оразова, А.С. Букаенова и др Мир нефтепродуктов, №3, 2008, с20
13. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс (производство, свойства), М. Химия ,1966, 263с
14. Чалых Е.Ф. Оборудование электродных заводов М, Металлургия, 1990, 235с
- 15.. Федоров О.Г., Бойко В.Н., Даниленко Н.В. Применение энергосберегающих и экологических принципов в технологии производства мелкодисперсной извести // Металлургическая теплотехника (Энергетика. Металлургия).- Том 2. – Днепропетровск: ГМетаУ, 1999. – С.90-91.
16. Электротермические установки /Б.А.Сокунов, Л.С.Грובה. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ - УПИ, 2004, 122 с.
17. Крючков Е.Н. исследование поверхностных теплообменников для охлаждения сыпучих материалов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Днепропетровск, 1972, 273с
18. Thermal Process .Moving Bed Cooler/ <http://www.grenzebach.com>
19. Cooling Bulk Solids Using Water - Products up to 2000°C/ <http://www.solexthermal.com>