

УДК 669.71

DOI: 10.35211/1990-5297-10-281-33-39

*А. Г. Золотова, В. Ф. Петрова, И. В. Карташова, Д. М. Вдовенко***ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНОГО КОКСА
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ****Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: tm@vstu.ru

На базе исследованных лабораторных образцов обожженных анодов было определено оптимальное соотношение нефтяного кокса, основанного на показателях вибронасыпной плотности, гранулометрического состава, количества серы и реакционной способности анодов в токе CO_2 .

Ключевые слова: нефтяной кокс, обожженный анод, шихта, гранулометрический состав, реакционная способность анода в токе CO_2 .

*A. G. Zolotova, V. F. Petrova, I. V. Kartashova, D. M. Vdovenko***INFLUENCE OF PETROLEUM COKE PROPERTIES ON THE PERFORMANCE
CHARACTERISTICS OF FIRED ANODES FOR ALUMINUM PRODUCTION****Volgograd State Technical University**

On the basis of the studied laboratory samples of baked anodes, the optimal ratio of petroleum coke was determined, based on the indicators of vibrating bulk density, particle size distribution, amount of sulfur and the reactivity of the anodes in a stream of CO_2 .

Keywords: petroleum coke, burnt anode, charge, bulk density, granulometric composition, reactivity of the anode in CO_2 current.

Введение

По масштабам производства и потребления алюминий занимает первое место среди других металлов цветной металлургии [10].

В «Стратегии развития цветной металлургии России» на 2014–2023 гг. и на перспективу до 2030 года запланирован рост производства и экспорта алюминия порядка 30 %.

Поскольку аноды подвергаются сильной тепловой атаке в электролизерах, большое значение имеют их эксплуатационные характеристики.

Свойства анодов во многом определяются свойствами нефтяного кокса [8].

Показатели качества и химический состав нефтяного кокса определяются свойствами и происхождением сырья, а также технологическим режимом проведения процесса коксования. В качестве сырья процесса коксования могут использоваться тяжелые остаточные продукты переработки нефти и дистиллятные фракции, в том числе крекинг-остатки термического и каталитического крекинга [2].

В последние 10–15 лет, отмечается ухудшение свойств нефтяного кокса, из-за того, что на новых месторождениях преимущественно перерабатывается высокосернистая нефть. Сло-

жившаяся ситуация приводит к увеличению содержания в коксе серы и зольных примесей [4].

Наиболее значительной проблемой, которая в настоящих условиях может сдерживать массовое применение высокосернистого кокса в производстве обожженных анодов, является чистота самого кокса. Значительное содержание примесей (V, Fe, Si, Ni), обычно сопутствующих высокосернистым коксам, создает серьезные проблемы с чистотой алюминия-сырца и выпуском сплавов необходимой номенклатуры [3; 5].

Большинство алюминиевых предприятий используют способ шихтовки коксов. Шихтовка может производиться при прокаливании кокса, непосредственно при производстве анодов или комбинацией обоих способов.

Например, для того чтобы достигнуть содержания серы в суммарном коксе 2,5–3,0 % кокс с уровнем серы 1–2 % может быть смешан с коксом с серой 4–6 % [1].

Для получения оптимального состава обожженных анодов необходимо контролировать содержание серы в нефтяном коксе. Оно не может быть минимальным, так как при увеличении содержания серы в коксе-наполнителе повышается выход кокса из связующего и это

позволяет получить более плотный анод [7; 9]. Сера необходима для снижения реакционной способности анода в токе CO_2 . Однако, повышенное содержание серы, приводит к ее окислению до сернистого ангидрида, который взаимодействует с металлическими конструкциями электролизеров, приводя к образованию окислы, которая загрязняет алюминий железом.

Главной задачей исследования было изучить и подобрать оптимальную шихтовку сырого нефтяного кокса для производства обожженных анодов, которая, позволила бы сделать вывод о возможности использования высокосернистого и малосернистого коксов определенной шихтовки в производстве обожженных анодов. Это выражается в значительном увеличении стойкости углерода в реакционной способности анода в токе CO_2 , также снижение

расхода углерода влияет на количество выбросов [6].

Материал и методика исследования

Были изготовлены опытные образцы для лабораторных испытаний из смеси малосернистого нефтяного кокса А (м.с) и высокосернистого нефтяного кокса Б (в.с) с различными физико-химическими свойствами (табл. 1) в следующем процентном соотношении:

- 1) 100,0 % кокс А м.с – образец № 1;
- 2) 80,0 % кокс А м.с + 20,0 % кокс Б в.с – образец № 2;
- 3) 88,5 % кокс А м.с + 11,5 % кокс Б в.с – образец № 3;
- 4) 77 % кокс А м.с + 23 % кокс Б в.с – образец № 4;
- 5) 90 % кокс А м.с + 10 % кокс Б в.с – образец № 5.

Таблица 1

Физико-химические свойства нефтяных коксов

Показатель	По нормам НД		Фактическое значение	
	Кокс А	Кокс Б	Кокс А	Кокс Б
Зольность, %	≤0,6		0,1	0,2
Массовая доля летучих веществ, %	≤11,0	≤12,0	9,1	11,3
Массовая доля общей влаги , %	≤ 3,0		6,6	7,7
Сера, %	1,8	3,3	1,5	3,3
Массовая доля мелочи с размером частиц>8 мм, %	Не нормируется		53,7	47,7
Массовая доля мелочи с размером частиц<8 мм, %	≤55,0%		42,0	47,0
Содержание элемента, %				
Si	≤0,06		0,0030	0,0050
Fe	≤ 0,06		0,0093	0,0190
V	≤ 0,06		0,0523	0,0403
Na	Не нормируется		0.0020	0.0020
Ca	Не нормируется		0,0028	0,0040

Для получения прокаленного нефтяного кокса зеленый кокс этих марок подвергается тепловой обработке («прокалке») при температуре 1300–1350 °С, затем проходит стадии дробления и просеивания.

Прокаленный нефтяной кокс перерабатывается в сортовые фракции и смешивается в определенном процентом соотношении: крупка – 31 %, отсев – 26 %, пыль – 43 %. Далее приготовленную сухую смесь предварительно нагревают и смешивают с жидким пеком при температуре 190–200 °С в смесителе периодического действия. Так получается зеленая анодная масса (ЗАМ). После этого анодная масса подается в анодный формовальщик (кожух).

Образцы в кожухах обжигаются в лабораторной шахтной электропечи со скоростью 15 °С/ч до достижения максимальной температуры 1000 °С, далее – выдерживаются в течение 3 суток. Образцы охлаждаются в печи в течение не менее 24 часов. Такая методика в определенной степени моделирует процесс производства обожженных анодов в открытой кольцевой печи.

Исследование лабораторных образцов происходило с применением установленных методик.

Исследование истинной плотности проводилось по ГОСТ Р ИСО 21687–2014.

Удельное электрическое сопротивление кокса измерялось по ГОСТ ИСО 10143–2016.

Содержание зольных примесей определялось по ГОСТ 22692–2020.

Измерение серы, железа, кремния, кальция, ванадия выполнялось рентгенофлуоресцентным методом. Метод основан на зависимости интенсивности характеристической рентгеновской флуоресцентности (вторичного излучения) от концентрации атомов в образце (ГОСТ 22898).

Вибронасыпная плотность кокса измерялась по ГОСТ Р ИСО 10236.

Реакционная способность кокса в токе CO_2 измерялась по ГОСТ Р ИСО 12981-1.

Содержание фракций определялось на просеивающей машине HAVEREML 200 Pure.

Для приготовления образца для лабораторного исследования используется отрезной станок, позволяющий получить пробу без сколов и длиной от 20 до 130 мм. Образец высушивается при температуре 110 ± 5 °С в течение 2,5 часа, а затем остывает в эксикаторе до комнатной температуры.

На образцах обожженных анодов дополнительно проводились испытания на:

– Газопроницаемость по ИСО 15906.

– Предел прочности на сжатие по ГОСТ Р ИСО 18515.

– Удельное электрическое сопротивление анодов определялось по ГОСТ Р ИСО 11713.

– Кажущуюся плотность определили по ГОСТ Р ИСО 12985-1.

– Остаток образца от карбоксильной реакции, по ГОСТ Р ИСО 12988-1.

– Остаток образца от реакции в воздухе, по ГОСТ Р ИСО 12989-1.

Структуру опытных образцов обожженных партий анодов исследовали на сканирующем электронном микроскопе.

Результаты исследования

Результаты анализа качества коксов после прокалики, представлены в табл. 2.

Из всех представленных смесей нефтяного кокса были изготовлены лабораторные образцы обожженных анодов, физико-химические показатели которых представлены в табл. 3.

Дозировка пека для данных образцов выбиралась согласно показателям вибронасыпной плотности образцов нефтяного кокса после прокалики: образец № 1 – 15,1 %; образец № 2 – 15,3 %; образец № 3 – 15,3 %; образец № 4 – 15,8 %; образец № 2 – 15,6 %.

Таблица 2

Результаты анализа качества нефтяных коксов для производства лабораторных образцов после прокалики

Показатель	Образец				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
	по среднему значению				
Истинная плотность, г/дм ³	2,071	2,082	2,088	2,059	2,065
УЭС Ом* мм ² /м	474	460	450	430	436
Зольность, %	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3
S, %	1,51	1,95	1,60	1,64	1,94
Содержание, %					
Fe	0,0264	0,0322	0,0481	0,0881	0,0281
Si	0,0034	0,0040	0,0047	0,0050	0,0055
Na	0,0060	0,0063	0,0040	0,0020	0,0040
Ca	0,0028	0,0042	0,0028	0,0028	0,0028
V	0,0286	0,0307	0,0356	0,0456	0,0556
Массовая доля мелочи с размером частиц > 8 мм, %	53,0	55,0	49,0	50,0	48,1
Массовая доля мелочи с размером частиц < 8 мм, %	46,0	42,0	50,0	45,0	60,0
Вибронасыпная плотность, г/мл	0,84	0,80	0,82	0,78	0,80
Реакционная способность в токе CO_2 , %	9,5	12,2	9,7	11,0	7,5

Таблица 3

Физико-химические показатели лабораторных образцов обожженных анодов

Наименование показателя	Значение	Образец				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
		По среднему значению				
1. Газопроницаемость, nPm	≤ 2,0	1,5	0,8	1,0	2,0	1,5
2. Предел прочности на сжатие, МПа	32,0–58,0	35,0	46,0	44,0	30,0	31
3. Кажущаяся плотность, г/см ³	1,56–1,62	1,56	1,57	1,56	1,55	1,54
4. Удельное электрическое сопротивление, мкОм*м	≤ 55,0	52,0	50,0	55,0	56,0	57,0
5. Остаток образца от карбоксильной реакции, %	≤ 90,0	88,0	94,0	92,1	85,0	90,0
Пыль от карбоксильной реакции, %	≤ 2,0	1,8	0,9	0,8	0,8	0,7
Потери массы от карбоксильной реакции, %	≤ 8,0	6,0	5,8	6,9	6,0	6,2
6. Остаток образца от реакции в воздухе, %	≤ 65,0	63,0	67,3	65,0	61,0	63,0
Пыль от реакции в воздухе, %	≤ 6,0	6,2	6,0	6,6	7,2	7,2
Потери от реакции в воздухе, %	≤ 40,0	28,3	26,5	29,2	29,2	29,1
7. Зольность, %	≤ 0,6	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2
S, %	≤ 2,0	1,46	1,65	1,70	1,60	1,72
8. Действительная плотность, г/см ³	≤ 2,04	2,08	2,07	2,10	2,10	2,08
Содержание, %						
Fe	0,050	0,030	0,020	0,030	0,020	0,030
Si	0,050	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Na	0,030	0,010	0,010	0,010	0,020	0,025
Ca	0,025	0,018	0,010	0,015	0,010	0,028
V	0,035	0,029	0,025	0,036	0,038	0,037

Для более детального изучения физико-химических характеристик целесообразно дополнительные сделать лабораторные образцы обожженных анодов из образцов шихтовки 1, 2, 3 нефтяного кокса.

Результаты физико-химических испытаний лабораторных образцов обожженных анодов из смеси нефтяного кокса 1, 2, 3 представлены в табл. 4.

Полученные данные соответствуют принятым параметрам производства обожженных анодов.

Образец № 1 отмечается низким содержанием серы с совокупностью высокой реакционной способностью в токе CO₂.

Образцы № 2 и № 3 имеют приемлемые значения реакционной способности анодов в токе CO₂, но образец 3 показал более лучшие значения этого параметра, а также лучшие по удельно-электрическому сопротивлению.

Данные по содержанию серы в смесях нефтяного кокса приведены на рис. 1.

Накопленная статистика показала, что содержание серы в образце № 1 минимально по

сравнению с образцами № 2 и № 3, что возможно отрицательно скажется в части расхода углерода на дальнейшие характеристики анодов в случае наличия каталитических примесей. В случае образца № 2 с максимальным содержанием серы может привести к экологическим последствиям.

В образце № 1 наблюдалось самое высокое значение реакционной способности в токе CO₂ – 88,0 %. Это обусловлено низким значением содержания серы при большом содержании каталитических примесей (Ca, Na).

Реакционная способность в токе CO₂ образца № 2 имеет допустимое значение, однако повышенное содержание серы увеличивает расходы на эксплуатацию газоочистных сооружений.

Образец № 3 показал самые лучшие физико-химические характеристики лабораторных обожженных анодов в сочетании с умеренным содержанием серы в нефтяном коксе.

В случае смеси коксов 88,5 % кокс А+11,5 % кокс Б (образец № 3) является прекрасным примером ингибирования двух видов кокса.

Таблица 4

Физико-химические показатели лабораторных образцов обожженных анодов

Наименование показателя	Значение	Образец		
		№ 1	№ 2	№ 3
		По среднему значению		
1. Газопроницаемость, нРтм	$\leq 2,0$	0,9	1,8	0,8
2. Предел прочности на сжатие, МПа	32,0 – 58,0	38	40	45
3. Кажущаяся плотность, г/см ³	1,56-1,62	1,57	1,55	1,56
4. Удельное электрическое сопротивление, мкОм*м	$\leq 55,0$	53,0	55,0	52,0
5. Остаток образца от карбоксильной реакции, %	$\leq 90,0$	88,0	93,0	94,0
Пыль от карбоксильной реакции, %	$\leq 2,0$	1,9	0,6	0,6
Потери массы от карбоксильной реакции, %	$\leq 8,0$	5,9	6,2	5,9
6. Остаток образца от реакции в воздухе, %	$\leq 65,0$	61,0	64,0	67,0
Пыль от реакции в воздухе, %	$\leq 6,0$	6,8	6,0	5,7
Потери от реакции в воздухе, %	$\leq 40,0$	28,9	29,4	26,2
7. Зольность, %	$\leq 0,6$	0,2	0,2	0,1
S, %	$\leq 2,0$	1,44	1,80	1,69
8. Действительная плотность, г/см ³	$\leq 2,04$	2,08	2,10	2,09
Содержание, %				
Fe	0,050	0,032	0,020	0,018
Si	0,050	0,020	0,010	0,010
Na	0,030	0,010	0,010	0,010
Ca	0,025	0,018	0,015	0,010
V	0,035	0,015	0,025	0,025

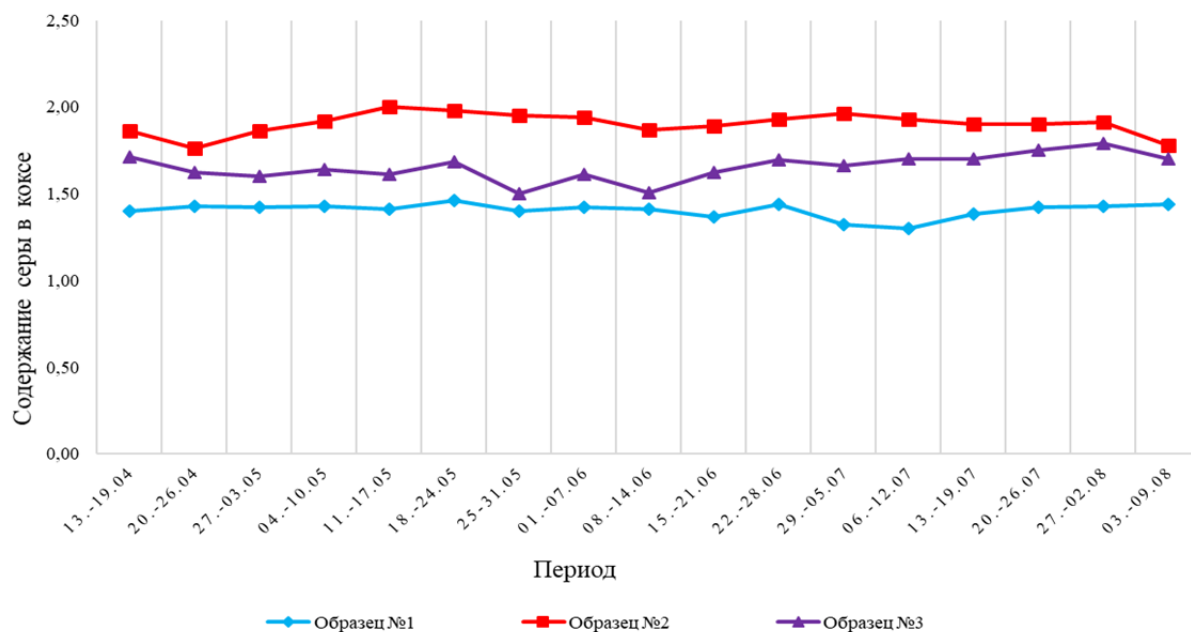


Рис. 1. Содержание серы в опытных смесях нефтяного кокса с 13.04.23 по 03.08.2023

Дополнительно была рассмотрена структура лабораторных образцов обожженных анодов, которая показана на рис. 2.

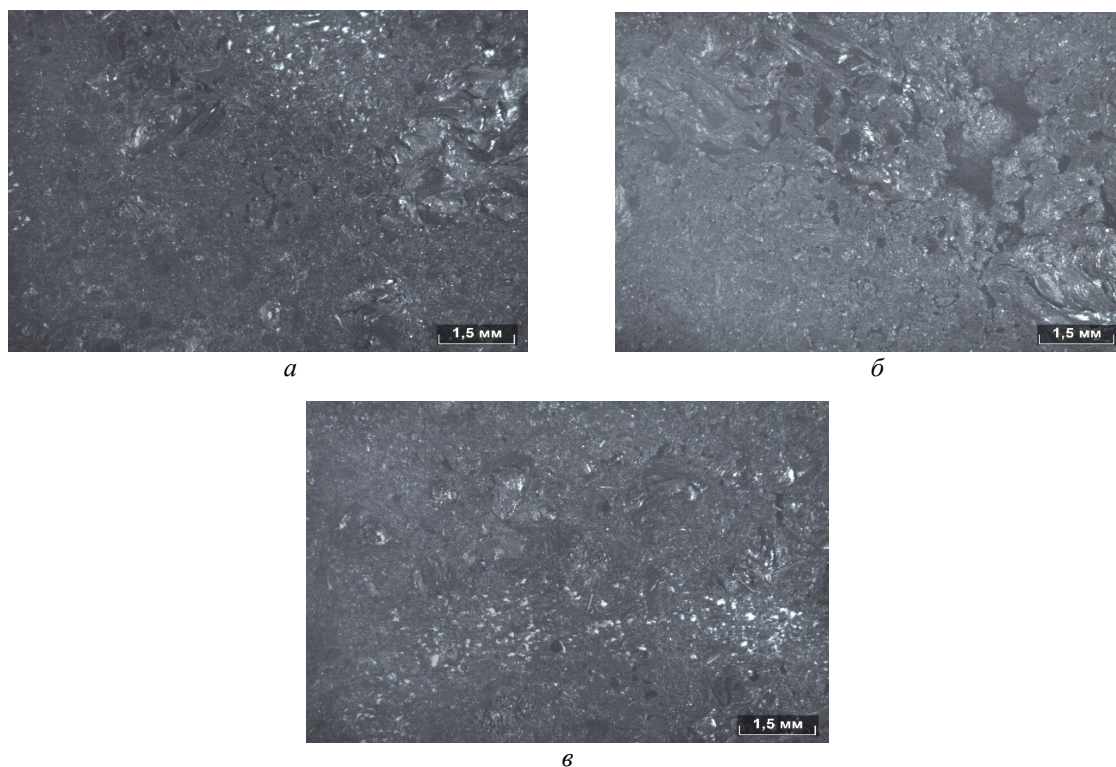


Рис. 2. Структура различных образцов опытных партий обожженных анодов:
а – образец № 1; *б* – образец № 2; *в* – образец № 3

В структуре образца № 2 наблюдалась повышенная пористость, это обусловлено, возможно, более низкой вибронасыпной плотностью кокса после прокалки (табл. 2), что при последующей формовке лабораторных анодов ведет к относительному увеличению содержания пека. Увеличение пека, в лабораторных образцах анодов, приводит к выходу летучих ве-

ществ из пека, что увеличивает пористость, и приводит к увеличению дефектообразования обожженных анодов в части трещин и дефекта nipple-ных гнезд. На всех обожженных анодах с повышенным содержанием пека, выгружаемых из печи, возможно, будет отмечаться относительно высокая прикоксовка (рис. 3).



Рис. 3. Дефекты обожженных анодов:
а – прикоксовка анодов; *б* – дефекты nipple-ных гнезд

Однородная структура наблюдается в образце № 3.

Исследования этих смесей нефтяных коксов позволило сделать следующие вывод, что оп-

тимальной шихтовкой нефтяного кокса для производства обожженных анодов, является 88,5 % кокс А (м.с) + 11,5 % кокс Б (в.с). Среднее значение серы в этой шихтовке нефтяного

кокса дает приемлемые результаты реакционной способности в токе CO_2 для лабораторных образцов обожженных анодов.

Стоит отметить, что правильная шихтовка кокса приводит к уменьшению количества пека в анодной массе, что, в свою очередь уменьшает количество дефектов и влияет на себестоимость обожженных анодов, а также снижает выбросы в атмосферу.

Шихтовку рекомендовано рассчитывать согласно значению содержанию серы в сыром нефтяном коксе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Edward L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P.* A Review of Coke and Anode Desulfurization. *Light Metals*, 2007, p. 895-900.
2. *Варфоломеев, Д. Ф.* Сырье коксования и эффективность его использования / Д. Ф. Варфоломеев, А. И. Стехун. – М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. – 55 с.
3. *Вершинина Е. П., Гильдебранд Э. М., Селина Е. А.* Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tendentsii-razvitiya-proizvodstva-svyazuyuschego-dlya-anodov-alyuminievyh-elektrolizerov/viewer>.
4. *Лайнер, Ю. А.* Перспективные способы получения алюминия и соединений на его основе / Ю. А. Лайнер // *Технол. легких сплавов*. – 2010. No 1. – С. 55–66.
5. *Половников, В. М.* Опыт использования высокосернистых коксов при производстве обожженных анодов / В. М. Половников, И. В. Черских, Е. А. Старцев // *Материалы Второго международного конгресса «Цветные металлы-2010»*. – М., 2010. – С. 45–49.
6. *Твердохлебов В. П., Хроменко С. А. Бурюкина Ф. А. Павлов И. В. Прошкин С. Е.* Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства. В. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/neftyanoy-koks-dlya-alyuminievoy-promyshlennosti-tehnologiya-i-svoystva/viewer>
7. *Хайрудинов, И. Р.* Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья / И. Р. Хайрудинов, М. М. Ахметов, Э. Г. Теляшев // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – No. 1. – С. 25–28.
8. *Хьюм, Ш.* Реакционная способность анода / Ш. Хьюм ; пер. П. В. Полякова. – Красноярск : ООО «Классик центр», 2003. – 457 с.
9. *Шварцкопф, Н. В.* Проблемы и перспективы развития алюминиевой промышленности России. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemny-i-perspektivy-razvitiya-alyuminievoy-promyshlennosti-rossii/viewer>
10. *Янко, Э. А.* Аноды алюминиевых электролизеров / Э. А. Янко. – М. : Изд. Дом «Руда и металлы», 2001.