

УДК 665.777.43

Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства

**В.П. Твердохлебов^а,
С.А. Храменко^{а*}, Ф.А. Бурюкин^а,
И.В. Павлов^б, С.Е. Прошкин^б**

^а *Сибирский федеральный университет,
Институт нефти и газа,*

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Ачинский НПЗ,*

*Россия 662110, Красноярский край, Большеулуйский район,
промзона НПЗ ОАО «АНПЗ ВНК»¹*

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

Нефтяной кокс – основное сырье для производства анодов алюминиевых электролизеров. Качество кокса во многом определяет технологию, экологию и экономику производства алюминия. С точки зрения производителей алюминия, нефтяной кокс должен обладать следующими свойствами: минимальной зольностью и отсутствием каталитических примесей, высокой стойкостью к кислороду и CO₂, низкой пористостью и удельным электросопротивлением, механической прочностью, приемлемой для обработки, и хорошей микроструктурой. Нефтяной кокс производят из остатков переработки нефти и вторичных нефтепродуктов. В силу особенностей технологии качество нефтяного кокса является компромиссом между получением светлых нефтепродуктов и сырья для коксования. Поэтому неудивительно, что очень небольшое количество коксов могут удовлетворить всем требованиям алюминиевой промышленности. В статье с точки зрения мирового опыта алюминиевой промышленности рассмотрены вопросы формирования свойств кокса от начала нефтепереработки до склада сырья анодного производства. Предлагаемая статья является первой в серии совместных работ сотрудников Сибирского федерального университета и специалистов Ачинского НПЗ, посвященных строительству и развитию производства нефтяного кокса на Ачинском НПЗ.

Ключевые слова: нефтяной кокс, замедленное коксование, прокалка кокса, свойства нефтяного кокса.

Введение. Алюминиевая промышленность является крупнейшим потребителем углерода. Алюминий получают в электролитических ваннах (электролизерах) с угле-

родными катодом и анодом. Анод выполняет функции проводника электрического тока и восстановителя в ходе электрохимической реакции:

* Corresponding author E-mail address: sergey.khramenko@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

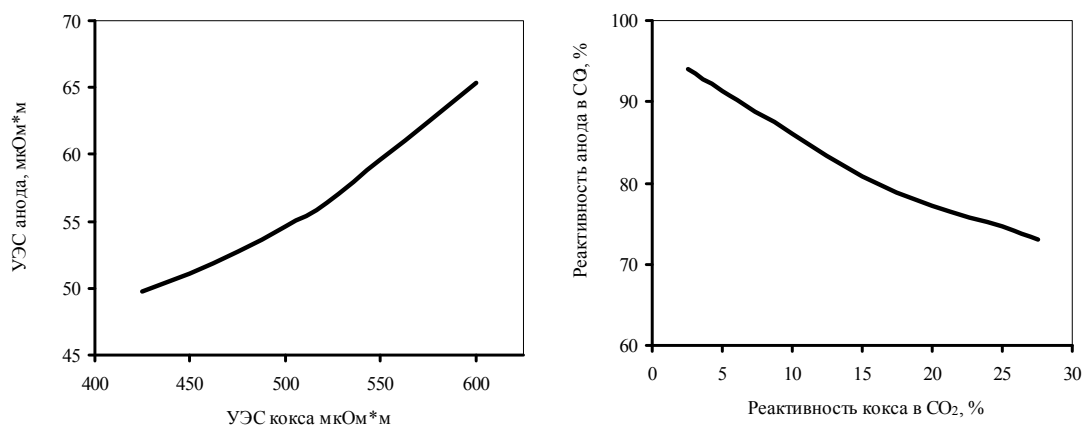
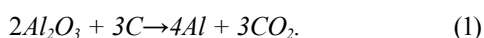


Рис. 1. Зависимость свойств обожженного анода от свойств кокса: а – удельное электросопротивление; б – реактивность в CO_2 (остаток анода после реакции) [5]



Электрохимический расход углерода согласно уравнению (1) составляет 333 кг/тAl. Существующий избыточный расход в основном определяется потерями углерода в реакциях окисления анода кислородом воздуха и углекислым газом. Всего на производство 1 т алюминия в зависимости от технологии расходуется от 410 до 530 кг углерода [1].

К свойствам анодов предъявляются следующие требования [2]:

- минимальное содержание примесей, загрязняющих алюминий и катализирующих реакции окисления;
- высокая электропроводность для снижения энергопотребления;
- достаточная механическая прочность, обеспечивающая целостность анода и проведение технологических операций;
- низкая реакционная способность к углекислому газу и воздуху (определяется наличием каталитических примесей), уменьшающая избыточный расход углерода.

Основной компонент анодов – нефтяной кокс, который благодаря своей доступности в больших объемах, химической чистоте и

способности приобретать электропроводность при термообработке является наиболее подходящим углеродным наполнителем для производства анодных масс и обожженных анодов [3]. Свойства анодов во многом определяются свойствами нефтяного кокса [4]. В 1985 г. Фишер и Перручи [5] выдвинули гипотезу, формализующую влияние качества кокса на свойства анодов тремя основными признаками:

- количество и состав примесей в коксе;
- совершенство кристаллической структуры;
- пористость.

В доказательство были представлены зависимости свойств анодов со свойствами нефтяного кокса (рис. 1).

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 его подвергают прокаливанию (кальцинации) при 1200-1300 °С в прокалочных печах. Структура прокаленного нефтяного кокса состоит из кристаллитов различных размеров и ориен-

Таблица 1. Показатели качества кокса и их влияние на технологию производства алюминия [6]

Свойства кокса, регламентируемые в мировой практике	Единицы	Типичные значения	Влияние на технологию			
			чистота металла	расход углерода	выход по току	экология
Зеленый кокс:						
Содержание влаги	%	5-12				
Содержание летучих	%	8-12	-	+	-	+
Содержание обмасливающего агента	%	0,10-0,30	-	-	-	+
Фракционный состав:						
+8мм	%	10-20				
8-4мм	%	15-25	-	+	-	-
4-2мм	%	15-25	-	+	-	-
2-1мм	%	10-20	-	+	-	-
<1-0.5мм	%	10-25	-	+	-	-
Прокаленный кокс						
Вибронасыпная плотность (ВНП) фракции -1-2 мм	кг/дм ³	0,80-0,86	-	+	-	+
Размольность	-	70-90	-	+	-	-
Действительная плотность	кг/дм ³	2,05-2,10	-	+	-	-
Удельное электросопротивление (УЭС)	мкОм*м	460-540	-	-	+	-
Реакционная способность в CO ₂ : потери при 1000° С	%	3-15	-	+	+	-
Реакционная способность в воздухе при 525°С	%/мин	0,05-03	-	+	-	-
Размер кристаллита	А	25-32	-	+	+	-
Содержание золы	%	0,10-0,20	+	+	+	-
примеси:						
S	%	0,5-3,5	+	-	-	+
V	ppm	30-350	+	+	+	
Ni	ppm	50-220	+	+		
Si	ppm	50-250	+			
Fe	ppm	50-400	+			
Na	ppm	30-120		+		
Ca	ppm	20-100		+		
P	ppm	1-10			+	

тации. Важным компонентом структуры являются поры, размеры и формы которых меняются в зависимости от чистоты и природы исходного сырья, технологических условий коксования и прокаливания. Требования к качеству кокса для производства анодов приведены в табл. 1.

Большое число показателей, представленных в табл. 1, говорит о том, что оценка технологической пригодности нефтяного кокса для производства алюминия – задача многофакторная. Единственного показателя, который однозначно определял бы качество нефтяного кокса, нет. Качество кокса определяется совокупностью показателей, которые зависят от качества исходной нефти и условий ее переработки [7].

В предлагаемой статье рассматриваются вопросы формирования структуры и свойств нефтяного кокса на технологических этапах его производства.

Переработка нефти. Исходным продуктом для получения кокса является сырая нефть. Нефть на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) поступает в виде суспензии углеводородов с водным раствором солей и взвешенных частиц. Процесс переработки нефти начинается с очистки и обессоливания [8]. Нефть очищают путем добавления свежей воды и деэмульгаторов. Основная цель обессоливания – удалить хлориды (в основном натрия), которые способствуют коррозии трубопроводов и ректификационных колонн. Снижение коррозии металлических поверхностей уменьшает загрязнения кокса примесью железа, а удаление натрия повышает стойкость кокса к окислению. Обессоленная нефть поступает на дистилляцию.

На современных заводах дистилляция проходит в две стадии: атмосферная дистилляция и вакуумная дистилляция. Сырьем для коксования служат тяжелые остат-

ки вакуумной дистилляции нефти (гудрон, газойль) и остатки вторичной переработки: каталитического крекинга (тяжелый газойль), производства масел (деасфальтизат), тяжелые смолы пиролиза производства олефинов. Тяжелые остатки представляют собою смесь высокомолекулярных углеводородов и соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, еще и гетероатомы: серу, кислород, азот и в меньших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо, молибден, титан и др. Множество изомерных форм, а также различные комбинации алифатических, гидроароматических, ароматических углеводородов и их производных приводят к большому многообразию высокомолекулярных соединений нефти.

В практике исследования остаточных продуктов принят метод разделения их на ряд структурных групп (масла, смолы, асфальтены) [9].

Масла представляют собой главным образом высокомолекулярные углеводороды смешанного строения, в состав которых входят парафиновые, циклопарафиновые (нафтеновые) и ароматические структуры.

Асфальтены являются высокомолекулярными гетероциклическими соединениями с высокой реакционной способностью, состоят из конденсированных структур, богатых непредельными соединениями, и представляют собой типичные коллоиды. В асфальтенах содержится большая часть гетероатомов и металлических примесей.

Смолы состоят из гетероциклических соединений меньшего молекулярного веса и меньшей степени непредельности, чем асфальтены. Смолы образуют в маслах истинные растворы и вместе с маслами составляют дисперсионную среду по отношению к асфальтенам.

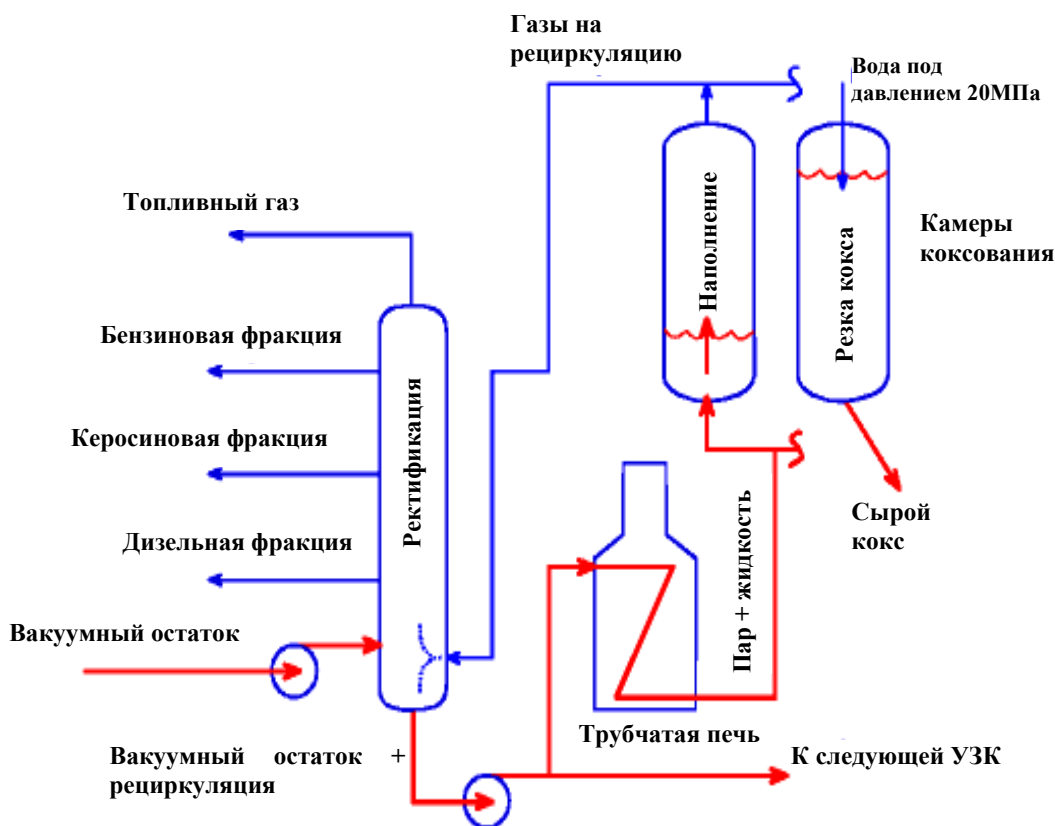


Рис. 2. Схема процесса замедленного коксования [7]

Коксование. Подготовленное сырье подвергают глубокому термическому крекингу на установках замедленного коксования (УЗК) (рис. 2). В состав одной единицы УЗК входят две необогреваемые камеры коксования (высота 30 м, диаметр до 8 м), ректификационная колонна, трубчатая печь, насосы, вспомогательное оборудование.

Поток разогретого в трубчатой печи сырья (490-510 °С) под давлением подается в одну из камер. Высокая скорость потока в печи препятствует коксованию сырья на стенках труб, но при резком снижении скорости потока в камере индуцируется процесс коксования в результате реакций расщепления и полимеризации углеводородов («процесс замедленного коксования»). Камера заполняется снизу, что увеличивает эффективность коксования за счет непрерывного взаимодей-

ствия образующегося кокса с потоком свежего горячего сырья. Материал в нижней части камеры формируется в губчатую структуру, через которую проходят жидкие продукты и газы, увеличивая степень его карбонизации.

Кокс формируется со скоростью ~1 м/ч при температуре 450 °С и давлении в несколько атмосфер. Летучие продукты реакций разложения покидают камеру и направляются в ректификационную колонну, где разделяются на три потока: топливный газ, жидкое топливо и тяжелые нефтепродукты. Тяжелые компоненты, которые не успели прореагировать полностью в одном цикле коксования, смешиваются со свежим потоком сырья и направляются на рециркуляцию в камеру коксования. После заполнения объема камеры на 75-80 %, поток сырья переключается на загрузку второй камеры. Свежий кокс пропаривают пере-

Таблица 2 Параметры процесса коксования [6]

Параметры установки	Единицы	Минимум	Максимум	Среднее
Производительность	т/день	250	1500	500
Скорость загрузки	т/ч	50	190	135
Длительность цикла	ч	16	24	21
Коэффициент рециркуляции		1,05	1,30	1,20
Давление в камере	МПа	0,3	0,6	0,4
Температура	°С	450	510	500
Производительность завода коксу	т/г	160000	410000	220000

гретым паром для удаления летучих компонентов, охлаждают водой и выгружают струей воды, вводимой специальными резаками под давлением 15-20 МПа в предварительно пробуренную центральную скважину. После выгрузки кокса камеру закрывают и готовят к новому циклу. Замедленное коксование – полунепрерывный процесс. Камеры УЗК работают поочередно: одна из камер заполняется сырьем, вторая – разгружается и чистится. Таким образом, камеры работают периодически, а трубчатая печь и ректификационная колонна непрерывно. Крупные НПЗ могут содержать от 2-х до 3-х единиц УЗК. Условия коксования представлены в табл. 2.

Факторы, влияющие на качество сырого нефтяного кокса

Глубина переработки нефти. Глубина переработки определяется максимальной температурой дистилляции. Чем выше температура дистилляции, тем больше плотность и средний молекулярный вес остатка. При глубокой переработке нефти получают остатки с большим содержанием асфальтенов, металлических примесей и серы. Металлические примеси в основном распределяются в коксе, сера распределяется равномерно между коксом и газовой фракцией.

Сырье коксования. Природа сырья определяет микроструктуру нефтяного кокса,

видимую в оптический микроскоп. Микроструктуры разных коксов отличаются степенью анизотропии, которая оценивается в баллах от 0 до 7,0 соответственно для полностью изотропных шот-коксов (рис. 3а) и анизотропных игольчатых коксов (рис. 3в) [10].

Из сырья с преобладанием парафиновых структур получается кокс преимущественно волокнистой структуры в отличие от кокса, полученного из сырья с преобладанием нафтеновых и ароматических структур [9]. Кокс из масел с преобладанием парафиновых структур имеет игольчатое строение (рис. 3в), содержит щелевые широкие поры, состоит из длинных частиц, что отражает рост карбоидных образований преимущественно в длину; кокс из асфальтенов (рис. 2а) имеет оплавленную (шот) изотропную структуру и является результатом роста плотных коллоидных образований равномерно по всем направлениям; коксы из смол занимают промежуточное положение между маслами и асфальтенами, имеют губчатую с невысокой степенью анизотропии структуру с включением волокнистых образований (рис. 3б).

Микроструктура коксов определяет их физико-механические характеристики и способность к графитации. Игольчатые анизотропные коксы имеют вдоль и перпендикулярно оси кристаллитов различные значения механической прочности, электро- и тепло-

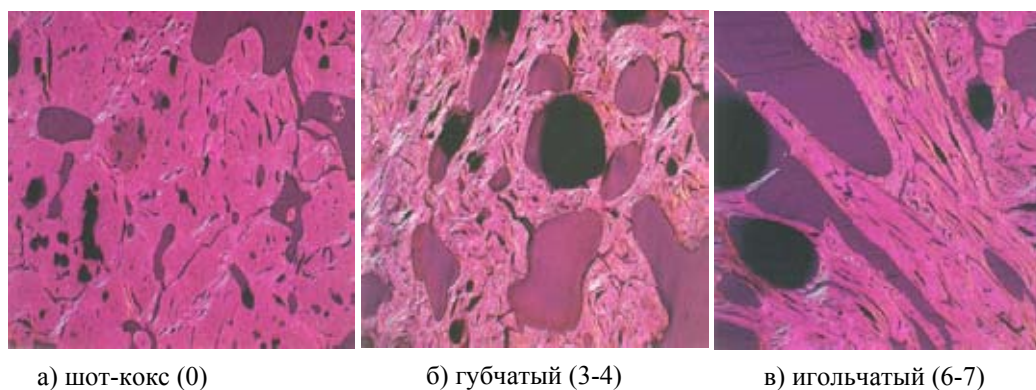


Рис. 3. Структура коксов с разной степенью анизотропии [11]

проводности, коэффициента термического расширения. Хорошо графитируются и используются в производстве графитовых электродов для мощных электродуговых печей с плотностью тока 30-32 А/см², ядерного графита и спецпродукции [12]. Для производства игольчатых коксов подбирают специальные виды малосернистого сырья, что существенно увеличивает их стоимость. Ввиду низкой механической прочности и высокого коэффициента термического расширения игольчатые коксы непригодны для использования в анодах алюминиевых электролизеров [13]. Шот-кокси имеют высокую прочность, низкую размольность, трудно поддаются переработке для получения фракций необходимого размера. Это энергетические коксы и используются как топливо. Наиболее подходят по стоимости и свойствам для производства анодов алюминиевых электролизеров губчатые коксы. Губчатые коксы получают из смешанных видов сырья, имеют хорошую электропроводность, приемлемую прочность, невысокий коэффициент термического расширения и удобны в обработке.

Давление в камере коксования. При увеличении давления растет выход кокса и газов, но суммарный выход жидких продуктов коксования уменьшается. Это обусловлено увеличением степени пиролиза высококипя-

щих фракций, которые превращаются в легкие продукты и кокс. Качество кокса с ростом давления улучшается: снижается содержание асфальтенов и металлических примесей. Большинство УЗК предназначены для получения максимального выхода жидких продуктов и, соответственно, проектированы на минимально возможное давление.

Коэффициент рециркуляции. Коэффициент рециркуляции – это отношение суммарного объема продуктов, идущих на коксование (свежее сырье + рециркуляция), к объему свежего сырья, поступающего со ступеней переработки нефти. Увеличение коэффициента рециркуляции приводит к снижению содержания в коксе ванадия и никеля, увеличивает анизотропию кокса и уменьшает его прочность.

Температура коксования. Температура коксования определяет содержание летучих в сыром коксе. Высокая температура коксования приводит к снижению содержания летучих веществ и повышению прочности коксового пирога. Твердый кокс плохо разрушается при резке водой, что может привести к серьезным проблемам при выгрузке кокса из колонны. Высокая температура также повышает риск образования кокса в трубах печи и сокращает срок службы. Тем не менее, для кокса из легкого сырья достижение прием-

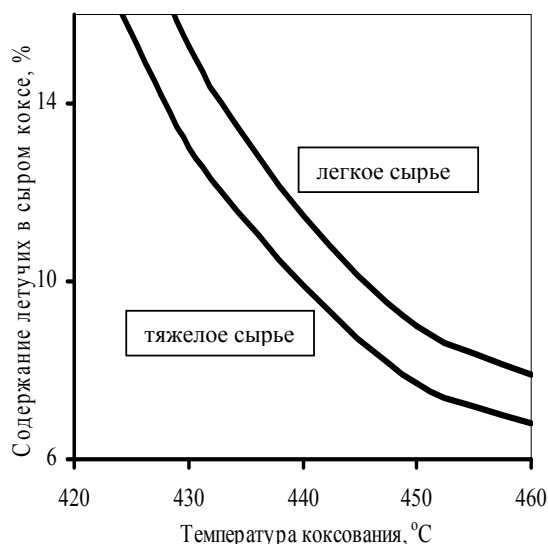


Рис. 4. Содержание летучих как функция сырья и температуры коксования [14]

лемого уровня летучих (не более 10 %) требуется повышение температуры коксования на 5-10 °C по сравнению с тяжелым сырьем (рис. 4).

При низкой температуре коксования повышается уровень летучих и увеличивается размольность кокса. При прокаливании такого кокса получается кокс с высокой пористостью и низкой насыпной плотностью. Снижение твердости кокса приводит к уменьшению среднего размера зерна и увеличению содержания мелких фракций (менее 25 мм).

Однородность кокса. Верхний слой кокса в реакторе формируется из более легких, вспененных компонентов сырья. Время его нахождения в условиях коксования минимальное, поэтому он содержит значительно больше летучих веществ. Этот кокс «мягкий» и подвергается наибольшему разрушению при резке и транспортировке. Режим коксования с постепенным увеличением температуры позволяет снизить содержание летучих в верхнем слое (рис. 5).

Неоднородна прочность кокса и по диаметру камеры: в центре максимальная прочность, у стенки – минимальная [15]. Прибли-

зительно 10 % кокса из камеры коксования могут быть «некальцинируемыми», и производство оптимизируется для минимизации этой составляющей кокса.

Время коксования. Обычно время коксования занимает от 12 до 24 ч. Длительность коксования определяется общей производительностью НПЗ. Сокращение времени коксования по требованию основной технологии приводит к увеличению содержания летучих веществ в зеленом коксе, снижению плотности и увеличению пористости прокаленного кокса. Особенно это сказывается на качестве кокса, который расположен в верхнем слое реактора. Поскольку увеличение температуры коксования способствует уменьшению содержания летучих веществ, то сокращение времени может быть компенсировано увеличением температуры.

Охлаждение и выгрузка кокса. Для охлаждения и резки кокса используется оборотная вода. Содержащиеся в воде примеси кальция и натрия концентрируются при охлаждении и испарении на гранулах кокса. Примеси натрия и кальция увеличивают реакционную способность в воздухе и CO_2 .

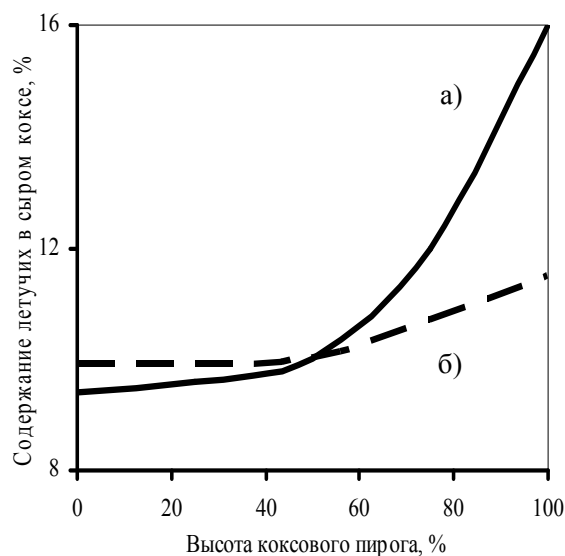


Рис. 5. Распределение летучих по высоте камеры: а – постоянная температура; б – увеличение на 10 °С за цикл [14]

Контроль качества оборотной воды на НПЗ выступает одним из методов повышения стойкости кокса к окислению.

Транспортировка и хранение кокса.

Одним из важнейших показателей кокса является содержание золы. Зольность определяется, прежде всего, качеством сырья: содержание металлов в коксе пропорционально зольности исходной нефти. Зольность увеличивается при выгрузке, транспортировке и контакте кокса с металлическими поверхностями (коксовая камера, дробилки, грохоты, конвейеры), где происходит измельчение и загрязнение кокса железом. При хранении кокса на открытых площадках при погрузке и разгрузке возникает вероятность загрязнения кокса кремнием и алюминием.

Прокаливание (кальцинация) кокса.

Высокое содержание летучих веществ, отсутствие электропроводности, низкая плотность и механическая прочность делают сырой кокс малопригодным в производстве анодов. Опытное использование сырого кокса в производстве анодной массы для самообжигаемых анодов Содерберга пока-

зало, что экспериментальные аноды имели хорошую плотность и стойкость к окислению, но очень высокое электросопротивление [16].

Сырой кокс перед вовлечением в производство проходит предварительное прокаливание при 1100-1300 °С в восстановительной атмосфере, в результате чего из него удаляется влага, летучие вещества, происходит усадка и уплотнение структуры, формируется кристаллическая решетка, значительно повышается тепло- и электропроводность.

Коксы прокаливают во вращающихся трубчатых печах (рис. 6). Вращающаяся печь представляет собой стальную трубу диаметром 3,0-4,0 м и длиной 45-60 м, футерованную внутри огнеупором, наклонена на небольшой угол к горизонту [17].

Вращение печи и наклон обеспечивают скользяще-перекатывающее перемещение и перемешивание слоя кокса толщиной 45-50 см. Сырой кокс загружается на верхнем конце и перемещается вдоль печи в зону высоких температур, кальцинируется и выгружается на нижнем конце. Удаление и частич-

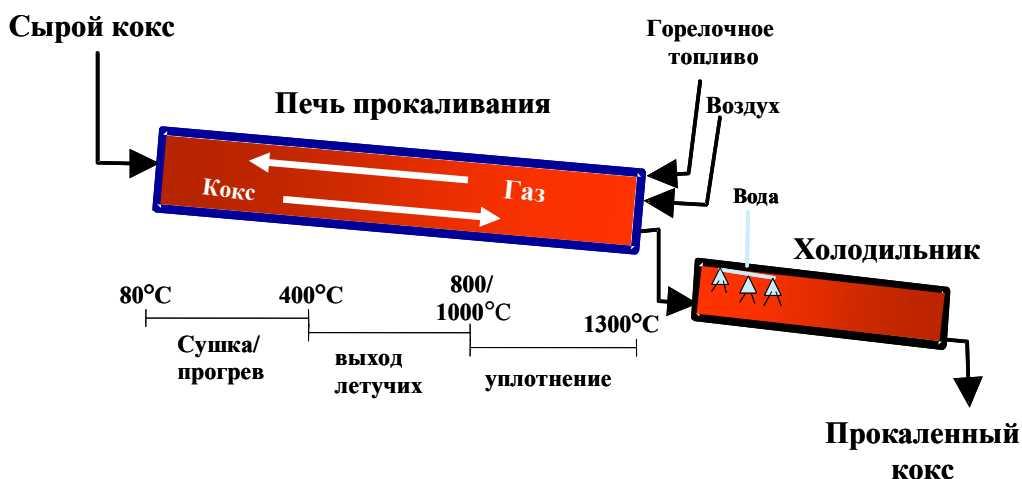


Рис. 6. Функциональная схема вращающейся печи прокаливания

ное сгорание летучих веществ дает энергию для кальцинации. Для поддержки горения в печь встречным потоком к коксу подается топливо и воздух.

Печь прокаливания выполняет функции: конвейера – перемещает от 1050 т/ч кокса; противоточного теплообменника – нагревает слой кокса от 20 до 1300 °С; высокотемпературного реактора – производит крекинг и сжигание летучих, упорядочивание структуры кокса.

Пространство печи делят на три температурные зоны, соответствующие стадиям кальцинации:

- зона 1. Прогрев и сушка кокса: до 400 °С;
- зона 2. Удаление и летучих: 400 – 800/1000 °С;
- зона 3. Уплотнение и рост кристаллитов: 1000 – 1200/1300 °С.

Сырой нефтяной кокс содержит 6 – 8 % влаги, которая удаляется в зоне 1. Кокс перемещается в печи в виде липкопластичной массы с большим углом естественного откоса, скользяще-перекатывающимися движениями с высоким поднятием по стенке печи (рис. 7). Протяженность зоны зависит от содержания влаги.

В зоне 2 происходит удаление и термический крекинг летучих веществ. Кокс нагревается до ~ 800/1000 °С, “разбухает” от выхода летучих и может псевдоожигаться, приводя к продольным “оползням”. Выделение летучих веществ характеризуется сложной зависимостью, на которой наблюдается ряд максимумов (рис. 8). Пик в интервале 100–200 °С зоны 1 обусловлен испарением влаги, в зоне 2 при 470–520 °С выделяются смолистые продукты. Выделение смол сопровождается деструкцией, газы содержат не только метан и водород, но и непредельные углеводороды – этилен, пропилен, следы бутиленов. Выше 550 °С основными компонентами газов являются метан и водород, максимальное выделение которых наблюдается соответственно при 610 °С и 720 °С. Воспламенение газовой фазы летучих происходит примерно в середине печи при 600 °С. Основной диапазон контроля скорости нагрева для получения качественного кокса 600–900 °С.

С выходом летучих веществ связана величина объемной усадки кокса. Бурное выделение газов вызывает разрывы и раздвижку плоскостей, что сопровождается временным разупорядочиванием структуры вблизи 700 °С. Наибольшее уменьшение

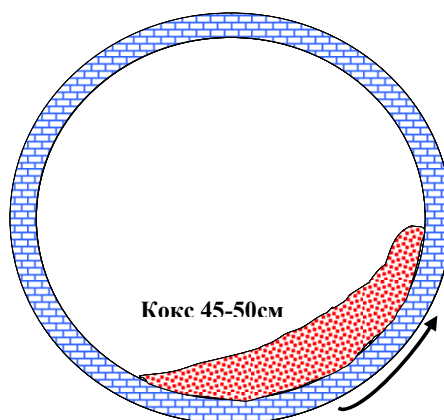


Рис. 7. Разрез печи прокаливания

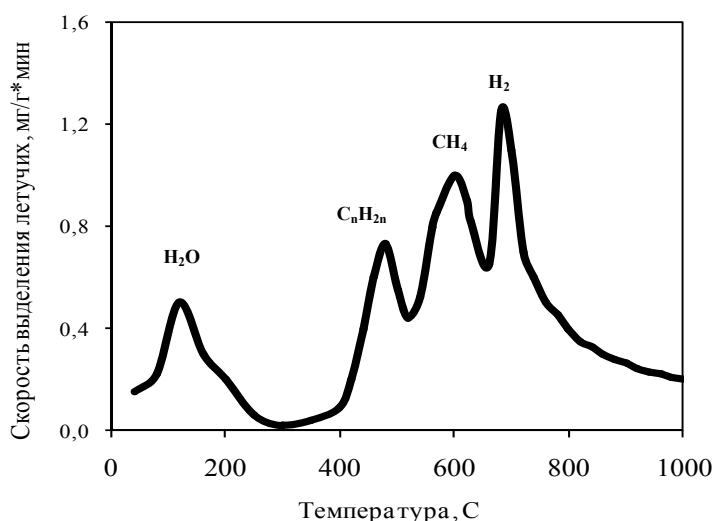


Рис. 8. Скорость выделения летучих при прокаливании нефтяного кокса [18]

объема соответствует максимуму выделения летучих. Величина объемной усадки различных коксов составляет 20-25 % [19].

Кальцинация кокса завершается в зоне 3 прокаливанием за счет энергии сгорания топлива. При температурах выше 800 °C усиливается разложение углеводородов на водород и пиролитический углерод. Последний имеет способность откладываться в порах кокса, что способствует уплотнению кокса. Слой кокса нагревается до 1250 ± 50 °C. Остаточный водород снижается до <0,1 %. Двухмерные структуры графита с потерей боковых связей становятся более подвижными и начинают

упорядочиваться в трехмерные кристаллиты (рис. 9).

Формирование кристаллической структуры обнаруживается на электронограммах в виде точечных рефлексов. Предполагают, что в исходном состоянии сырые коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости конденсированных ароматических колец [21]. Кольца связаны в полимере боковыми углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную часть. Избыток свободной энергии обуславливает самопроизвольный переход нефтяных коксов в более устойчивое

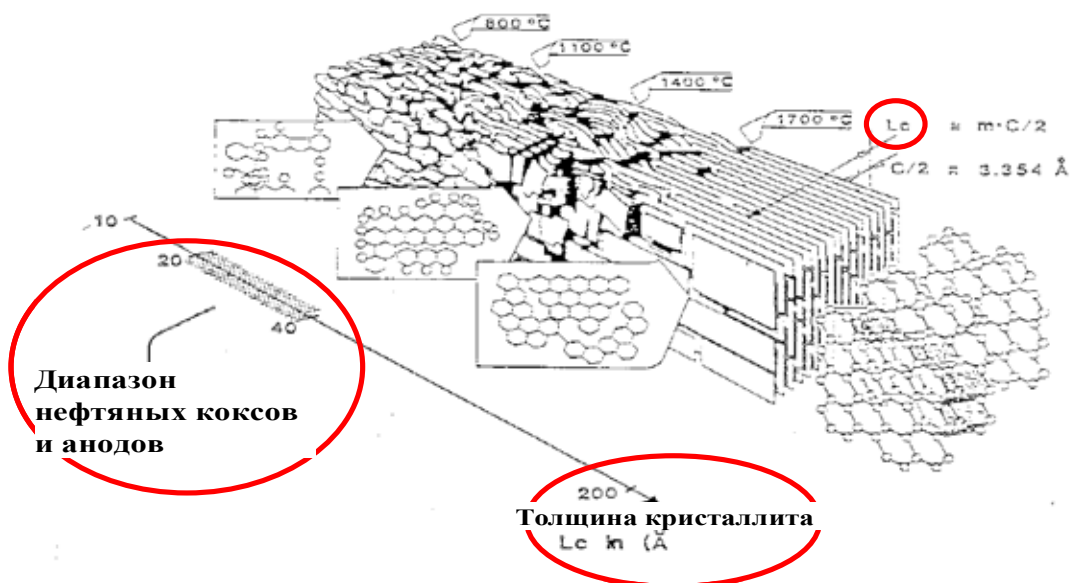


Рис. 9. Формирование кристаллической структуры при прокаливании коксов [20]

состояние двумерной и трехмерной упорядоченности. Прокаливание ускоряет процессы упорядочивания. Продукты деструкции боковых цепей отводятся в виде летучих веществ. Двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев и образуют микрочастицы – кристаллиты.

Влияние режимов прокаливания на свойства кокса

Управляющими параметрами печи прокаливания являются:

- окончательная температура прокаливания: влияет на величину действительной плотности, УЭС, размер кристаллита и реакционную способность;
- время прокаливания, определяется длиной печи, скоростью вращения, углом наклона и загрузкой: влияет на основные свойства кокса;
- величина воздушного потока: влияет на выход кокса, расход топлива, выбросы;
- режим горелок: определяет температуру прокаливания, влияет на расход

топлива, выход кокса, количество выбросов.

Влияние повышения температуры прокаливания

Размер кристаллита (L_c): размеры кристаллитов при обычных температурах прокаливания в направлении оси, перпендикулярной плоскостям (L_c), составляют 20-25 Å. С повышением температуры прокаливания размеры кристаллитов увеличиваются. Рост кристаллитов определяет увеличение плотности и электропроводности (рис. 10). Плотность и УЭС коррелируют между собой и используются как управляющие параметры проковки кокса. Кокс считается хорошо прокаленным, если УЭС не превышает 650 мкОм*м, что соответствует температуре прокаливания более 1200 °С.

Присутствие в сернистых коксах серы (более 2,0 %) изменяет характер прокаливания. В нефтяных коксах сера связана в виде термически стойких соединений с тиофеновой связью [22]. Удаление тиофеновой серы происходит при 1400-1600 °С. Интенсивный

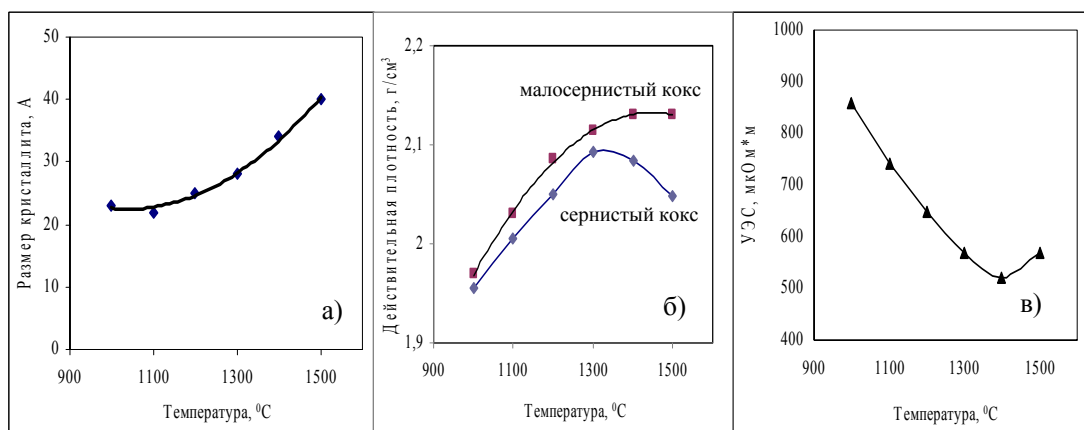


Рис. 10. Размер кристаллита (а), действительная плотность (б) и УЭС (в) как функции температуры [3, 23]

выход сернистых соединений приводит к увеличению микропористости, снижению плотности и увеличению УЭС (рис.10 б,в).

Удельное электросопротивление (УЭС).

Сырые нефтяные коксы имеют незначительную электропроводность. Важнейшим для технологии результатом прокаливания является приобретение коксом электропроводности. Увеличение электропроводности при термообработке общее для всех углеродных материалов. УЭС антрацитов, нефтяного кокса и древесного угля, прокаленных при 1200-1250 °C, имеют близкие значения [24]. Начальная электропроводность кокса формируется при 600 °C в результате выделения летучих веществ и удаления периферийных атомов водорода. В образовавшейся несовершенной кристаллической структуре дефекты становятся ловушками пи-электронов. Валентная зона оказывается недостаточно заполненной для обеспечения электронной проводимости. При 800 °C количество ловушек уменьшается, заполнение увеличивается и реализуется дырочная проводимость. Значение УЭС резко падает с 10^5 до 10^{-3} Ом*м [25]. При повышении температура выше 800 °C УЭС плавно снижается.

В интервале 1200-1600 °C зависимость УЭС от температуры проходит через мини-

мум, соответствующий 1350-1400 °C (рис. 10в). Увеличение УЭС при прокаливании выше 1400 °C обусловлено удалением серы и других гетероатомов. При прокаливании до 2100 °C изменение УЭС практически отсутствует [26]. Температурный коэффициент электросопротивления углеродных материалов имеет отрицательную величину, что подтверждает полупроводниковую природу проводимости в этом диапазоне [27]. Выше 2100 °C происходит новое снижение электросопротивления, связанное с графитацией и возникновением электронной проводимости.

Пористость. Вибронасыпная плотность. Поры образуются в результате быстрого выхода летучих веществ при прокаливании.

Величина и распределение пор по размерам влияют на потребность в связующем при производстве анодных масс. Различают открытые и закрытые поры. Открытые поры соединяются с внешней поверхностью материала через другие поры, либо выходят на поверхность непосредственно. Эти поры доступны для проникновения связующего. Микроструктура кокса определяет размер и форму пор. Средний размер пор анизотропных коксов почти на порядок больше, чем у изотропных (рис. 11). Из вязкого сырья при

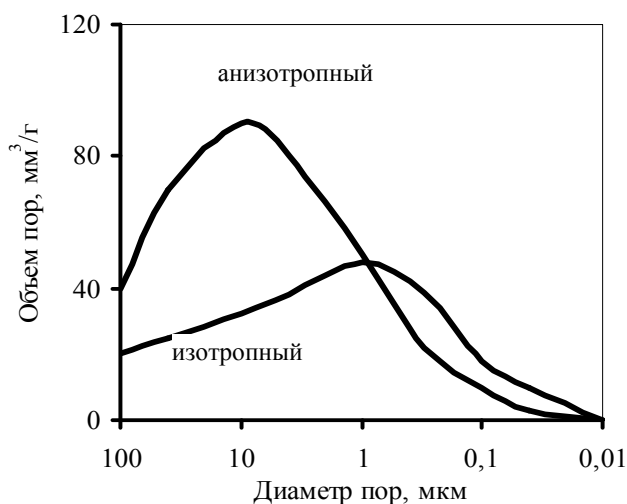


Рис. 11. Пористость анизотропного и изотропного коксов [14]

коксовании формируется структура с мелкими порами округлой формы, в то время как из легкого сырья формируются высокопористые коксы с вытянутыми крупными порами (см. рис. 3а,в). Объем и распределение пор по размерам определяют методом ртутной порометрии. Количество ртути, заполнившей открытые поры материала, является функцией приложенного внешнего давления и связано с радиусом пор, уравнением Вашборна. Обычно объем пор определенный ртутной порометрией, составляет 60-90 мм³/г. Наблюдается взаимосвязь между пористостью по ртути и вибронасыпной плотностью кокса (рис.12). ВВП – функция межчастичной пористости, пористости частиц (открытой и закрытой) и действительной плотности, зависит от структуры кокса, уровня летучих и температуры прокаливания (рис. 13). Изотропный кокс обычно имеет более высокую ВВП, чем анизотропный.

Степень влияния содержания «летучих» на плотность прокаленного кокса определяется условиями кальцинации, особенно градиентом температуры; чем длиннее печь, тем влияние летучих меньше. Высокий темп нагрева и быстрый выход летучих

в диапазоне 600-900 °С увеличивает пористость кокса и снижает его величину ВВП. Из сырого кокса с высоким уровнем летучих обычно получается прокаленный кокс с низким значением ВВП. Обычно при подобранной температуре и производительности печи прокаливания для коксов с содержанием летучих до 12 % легко получается значение вибронасыпной плотности (ВВП) более 0,80 г/см³. Но, как показано на рис.13, для анизотропных коксов такую плотность можно получить только для содержания летучих менее 9 %. Рекомендуемая величина ВВП должна быть >0,83 г/см³ [11].

Реакционная способность. Важной технологической характеристикой является реакционная способность коксов. Наибольшую долю неэлектрохимического расхода углерода составляют потери при окислении. При высоких температурах углерод взаимодействует с кислородом и углекислым газом:



Для оценки реакционной способности углеродных материалов используют разные

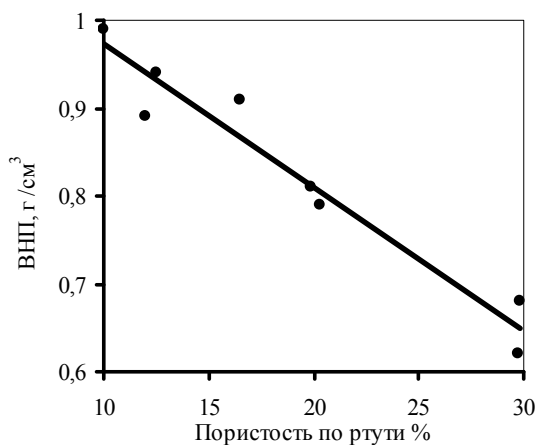


Рис. 12. Корреляция ВВП с объемом пор по ртути [6]

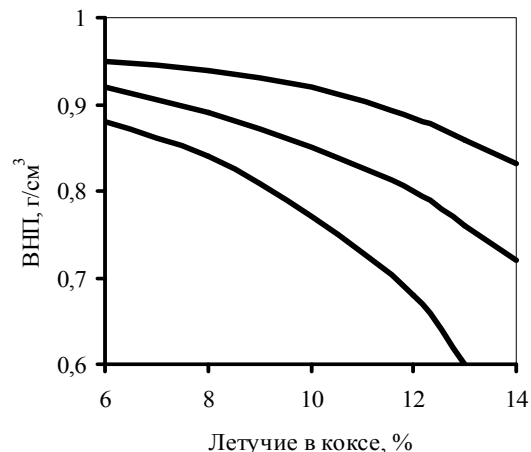


Рис. 13. Зависимость ВВП от структуры и содержания летучих в коксе [14]

методы. Для анодов алюминиевых электролизеров наиболее близким к условиям электролиза являются испытания в токе CO_2 при температуре 960°C . Используется также определение реактивности в атмосфере воздуха при температуре 550°C для оценки устойчивости анодов к угару при прямом контакте с воздухом во время технологических операций.

Для уменьшения расхода углерода при электролизе желательно иметь кокс с низкой реакционной способностью. Реакционная способность кокса определяется каталитическими примесями, наиболее важные из которых сера, натрий и ванадий. Натрий является универсальной каталитической примесью, он повышает реактивность кокса в углекислом газе и в воздухе. Ванадий катализирует реакцию окисления воздухом. Кроме этого ванадий, попадая в расплав, уменьшает электропроводность алюминия и снижает коэффициент выхода по току. Сера служит ингибитором каталитического действия натрия и кальция, но инертна по отношению к ванадию. Высокосернистые коксы обладают большей стойкостью к окислению в CO_2 , чем малосернистые (рис. 14).

Жесткие требования к содержанию серы в российском законодательстве связаны как с требованием к экологии, так и особенностями технологического процесса. В технологии получения алюминия с самообжигающимися анодами сера способствует коррозии токоподводящих штырей и газосборных кожухов, что сказывается на чистоте получаемого металла. В работе [4] по результатам исследования более 600 коксов разных производителей было получено более двух десятков корреляционных уравнений для отдельных групп коксов, связывающих реакционную способность коксов с содержанием серы, натрия, ванадия и других металлических примесей. Исследования показали, что для коксов разного происхождения каталитическое влияние примесей может проявляться различно, вплоть до противоположного. Наиболее надежным способом оценки реакционной способности коксов считают прямое определение реактивности по потере массы навески кокса в атмосфере CO_2 при 1000°C [29].

В табл. 3 обобщены данные по влиянию технологических факторов на свойства прокаленных нефтяных коксов.

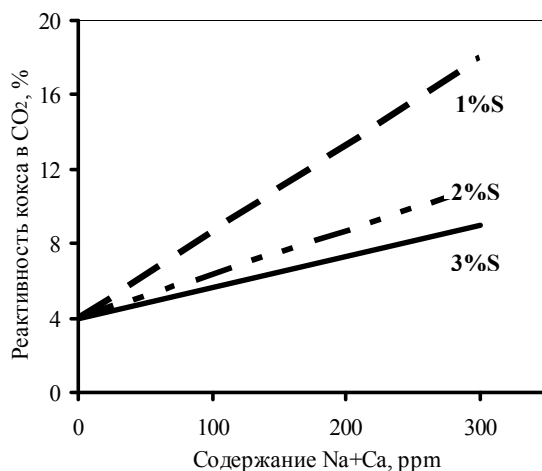


Рис. 14. Зависимость реакционной способности кокса от содержания Na, Ca и серы [28]

Табл. 3. Влияние технологии на свойства прокаленных коксов

Показатель	Влияющие факторы
Действительная плотность	Конечная температура и время прокаливания
Удельное электросопротивление	Конечная температура и время прокаливания
Объемная плотность (ВНП)	Исходное сырье, содержание летучих, режим прокаливания
Содержание примесей	
Сера, никель, ванадий	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования
Железо	Природа исходной нефти, качество обессоливания, транспортировка и переработка кокса
Кремний	Системы транспортировки и складирования
Кальций	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации)
Натрий	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации). Качество обессоливания нефти
Грансостав	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования, истирание при транспортировке, сегрегация
Реактивность в воздухе	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации). Содержание металлов. Условия кальцинации
Реактивность в CO ₂	Содержание серы и поверхностных примесей (натрий, кальций)

Многофакторная зависимость качества кокса от природы исходной нефти, условий коксования, прокаливания, обработки, транспортировки делает получение необходимого для технологии продукта со стандартными свойствами практически невозможным. Поэтому ведущие мировые производители алюминия, как правило,

имеют собственные R&D-центры и оценивают технологическую пригодность коксов по результатам испытаний опытных образцов анодов, изготовленных в лабораторных условиях. Такой центр предполагается создать на базе Ачинского НПЗ с участием сотрудников и студентов Института нефти и газа СФУ.

Список литературы

1. Grjotheim K., Welch B. Aluminium Smelter Technology//Aluminium-Verlag, Dussedorf, 1988.
2. Meier M.W. Cracking Behaviour of Anodes.//PhD Thesis, Federal Institute of Technology (ETH), Ziirich, Switzerland, 1996.
3. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса.– М.: Химия, 1973. – 295 с.
4. Хьюм Ш. Реакционная способность анода/ Пер. П.В.Полякова – Красноярск: ООО «Классик центр», 2003. – 457 с.
5. Fisher W.K., Perruchoud R.C. Influence of Coke Calcining Parameters on Petroleum Coke Quality//Light Metals, 1985, p.811-824.
6. Халс К. Производство анодов/ Пер. П.В.Полякова. – Красноярск: ООО “Классик центр”, 2004. – 452 с.
7. Vitchus B., Cannova F., Childs H. Calcined Coke from Crude Oil to Customer Silo// Light Metals, 2001, p.589-596.
8. Черножуков Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов// Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. – М.: Химия, 1978.
9. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. – М.: Химия, 1966. – 224 с.
10. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры.
11. Sadler V.A. and Welch B.J. Anode Consumption Mechanisms –a Practical Review of the Theory and Anode Property Consideration// Seventh Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshop, 2001, 41p.
12. Зеленкин В.Г., Молоток Н.П. Графитированные электроды для электросталеплавильных печей высокой мощности. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1982. – 48 с.
13. Литвинов Е.В., Товстенко А.Ф. Влияние структурных параметров кокса на эксплуатационные свойства анодной массы//Труды ВАМИ. – 1983. – С. 43-48.
14. Perruchoud R. C., Meier M.W. and Fischer W.K. Coke Characteristics from the Refiners to the Smelters// Light Metals, 2000, p.459-465.
15. Брондз Б.И., Сюняев З.И., Походенко Н.Т. Совершенствование технологии гидравлического извлечения нефтяного кокса из камер (Тем. обзор). – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 48 с.
16. Литвинов Е.В. Слицан В.В. Использование непрокаленного нефтяного кокса в производстве анодной массы//Труды ВАМИ. – 1992. – С.5-13.
17. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. – М.: Руда и металлы, 2001. – 670 с.
18. Сюняев З.И. Диссертация. – Свердловск: Институт химии УфАН СССР, 1969.
19. Чалых Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgizdat, 1963.
20. J.A. Griffiths, H. Marsh, “Surface Structure in Carbon from Petroleum and Botanical Sources”, Carbon, 80, pp.17-20.
21. Касаточкин В.И. О строении карбонизированных веществ// Известия АН СССР: ОТН, 1953. – Т.10.
22. Варфоломеев Д.Ф., Хайрудинов И.Р. Ахметов М.М. и др. О природе серы в нефтяных коксах//Химия твердого топлива. – 1984. – №4. – С. 128-132.

23. Gomez L., Rao M.N. Determination of Length of Crystallites in the Petroleum Coke (Lc) Through the Technique of X-Ray Diffraction.//Light Metals, 1998, p.759-762.

24. Михлин А.Е., Судовиков А.Д., Свобода Р.В. и др. Влияние температуры и времени выдержки при прокатке на электропроводность пекового и нефтяного коксов//Труды ВАМИ. – 1964. – С. 12-17.

25. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – М.: Metallurgy, 1990. – 333 с.

26. Mrozowsky S.//Phys. Rev., 1952, v.85, №4, p.609.

27. Лутков А.И. Конструкционные материалы на основе графита. – М.: Metallurgy, 1969. – Вып. 5 – С. 67.

28. Hume S.M., Fisher W.K., Perruchoud R.C. et. all. Influence of Petroleum Coke Sulfur Content on the Sodium Sensitivity of Carbon Anodes//Light Metals, 1993, p.535-542.

29. Carbonaceous materials used in the production of aluminium – Calcined coke—Determination of the reactivity to carbon dioxide// International Standard ISO 12981-1, 2000.

Technology and Properties

**Vladimir P. Tverdokhlebov^a,
Sergey A. Khramenko^a, Fedor A. Burjukin^a,
Igor V. Pavlov^b and Sergey E. Proshkin^b**

^a *Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^b *Achinsk Refinery,
Promzona NPZ OAO «ANPZ VNK», Krasnoyarsk areay,
Bol'sheuluyskiy Rayon, 662110 Russia*

Petroleum coke is the main raw material for aluminum electrolysis anodes. Quality of coke determinates the technology, ecology and economics of production of aluminum. From the aluminum producers' point of view, petroleum coke should have the following characteristics:

- *a minimum ash content and the absence of impurities,*
- *high resistance to oxygen and CO₂,*
- *low porosity and electrical resistivity*
- *mechanical strength, acceptable for processing*
- *good microstructure.*

Petroleum coke is produced from petroleum residues and secondary petroleum products. Because of the peculiarity of the technology, the quality of petroleum coke is a compromise between the receipt of light fuel and raw coking. It is not surprising that only a very small amount of coke can satisfy all the requirements of the aluminum industry. The purpose this article is formation of coke's properties from the beginning of oil refining up to the anode plant. The article is the first in a lot of cooperated works of the Siberian Federal University and specialists of the Achinsk refinery, dedicated to construction and development of production of petroleum coke at the Achinsk refinery.

Keywords: petroleum coke, delayed coking, coke calcination, the properties of petroleum coke.
