

УДК 662.749.035.22

## Влияние природы углеродных наполнителей на свойства и эксплуатационные характеристики обожженных анодов

А. Н. Савина, А. Н. Селезнев, В. Д. Лазарев, А. Ф. Жаров, В. В. Веселков

*АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ САВИНА* — научный сотрудник лаборатории производства анодной массы Сибирского научно-исследовательского и проектного института алюминиевой и электродной промышленности (ОАО «СибВАМИ»). Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов для алюминиевой промышленности. E-mail Sav14125@sual.com

*АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕЛЕЗНЕВ* — доктор технических наук, генеральный директор ОАО «Углеродпром». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов и сырье для них. E-mail Uglerodprom@mail.ru

*ВАЛЕРИЙ ДМИТРИЕВИЧ ЛАЗАРЕВ* — кандидат технических наук, заведующий лабораторией производства анодной массы ОАО «СибВАМИ». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов для алюминиевой промышленности. E-mail Laz14096@sual.com

*АНАТОЛИЙ ФЕДОРОВИЧ ЖАРОВ* — директор департамента по управлению производством и техническим развитием ОАО «СУАЛ-Холдинг». Область научных интересов: технологии производства алюминия. E-mail Zha100B8@sual.com

*ВЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ ВЕСЕЛКОВ* — генеральный директор ОАО «СибВАМИ». Область научных интересов: научно-исследовательские и проектно-конструкторские работы в области электрометаллургии алюминия и электродной продукции. E-mail Ves14010@sual.com

664007 Иркутск, ул. Советская, 55, ОАО «СибВАМИ», тел. (3952)29-15-12, факс (3952)29-16-09

111141 Москва, ул. Электродная, д.2, ОАО «Углеродпром», тел. (495)176-08-37, факс (495)176-17-46

Алюминиевая промышленность является одним из основных потребителей электродного кокса. В качестве кокса-наполнителя для приготовления анодной массы на отечественных алюминиевых заводах успешно применяются нефтяной и пековый коксы. Для производства обожженных анодов используется только нефтяной кокс, дефицит которого в стране составляет ~500 тыс. т/год [1] и в ближайшей перспективе маловероятно увеличение объемов производства. В то же время известен успешный опыт промышленного изготовления конструкционных графитов для нужд атомной энергетики на основе пековых коксов [2]. Обожженные аноды являются менее ответственными изделиями, чем графитированная продукция, и пековые коксы можно использовать в качестве сырья для их

производства. Учитывая дефицит нефтяного электродного кокса и растущие цены на нефтепродукты, изучение возможности применения пекового кокса в производстве обожженных анодов достаточно актуально.

Для сравнительных исследований физико-химических свойств образцов, прессованных и обожженных в лаборатории, были применены прокаленный пековый кокс производства ЮАР; смесь пековых коксов, поставляемых для Иркутского алюминиевого завода (ИрКАЗ); нефтяные коксы Пермского, Ангарского НПЗ и прокаленный нефтяной кокс СПЗ «Сланцы».

На первом этапе исследований были проведены физико-химические анализы указанных коксов (табл. 1) для определения содержания в них золы и

Таблица 1

Содержание зольных примесей в коксах

Примесь	Содержание по ТУ 1913-001-00200992-95, %, не более	Нефтяные коксы			Пековые коксы	
		Пермский НПЗ	Ангарский НПЗ	СПЗ «Сланцы»	смесь ИрКАЗ	ЮАР
Si	0,08	0,05	< 0,01	0,04	0,06	0,02
Fe	0,08	0,01	0,01	0,04	<b>0,09</b>	0,02
V	0,018	<b>0,047</b>	0,015	0,008	< 0,001	< 0,001
Na	0,06*	0,01	0,01	0,02	0,02	следы
S	1,2	<b>3,1</b>	<b>2,0</b>	<b>1,6</b>	0,2	не опр.
Зола	0,6	0,2	0,4	<b>0,6</b>	0,3	0,1

\* Требования ISO 12980

изучения ее состава. В электролитическом способе получения алюминия наиболее вредными примесями являются железо, кремний, ванадий и сера. Первые три при электролизе полностью переходят в металл, загрязняя его.

Вредное влияние серы связано с ее окислением до сернистого ангидрида, который взаимодействует с металлическими конструкциями электролизера. Образующаяся окалина попадает в расплав, загрязняя алюминий железом. Кроме того, сера накапливается в растворах газоочистки (при «мокром» способе очистки газов) и требуется дополнительный расход содового раствора для вывода сульфатов из процесса.

Известно, что натрий является катализатором реакции горения углерода. Большое содержание данного металла приводит к повышенному расходу анодов, что увеличивает себестоимость алюминия. Поэтому содержание натрия в коксе также лимитируется. Отмечается сравнительно высокое содержание натрия в смеси коксов с ИркаЗа и в коксе СПЗ «Сланцы».

Анализируя полученные данные, можно отметить повышенное содержание железа в смеси коксов с ИркаЗа по сравнению с установленными требованиями, что может быть связано с загрязнением коксов при шихтовке, перевалке и хранении на заводском складе.

Нефтяные коксы отличаются более высоким содержанием серы и ванадия. Особенно это касается кокса Пермского НПЗ. По содержанию золы все коксы вполне укладываются в требования ТУ 1913-00200992-95. Выделяется только кокс с СПЗ «Сланцы», содержащий золу на верхнем допустимом пределе. Таким образом, с точки зрения химической чистоты пековые коксы не уступают нефтяным, а кокс производства ЮАР даже превосходит их.

При выборе кокса-наполнителя для производства обожженных анодов, жесткие требования предъявляются не только к химической чистоте. Сырье и технология должны обеспечить, с одной стороны, получение анодов с высокой плотностью и низкими пористостью при электролизе, с другой — достаточно высокую механическую прочность и электропроводность анодов.

Поэтому на втором этапе были исследованы объемно-структурные и электромеханиче-

ские характеристики коксов. Для стабилизации свойств все коксы (кроме прокаленного пекового кокса производства ЮАР и прокаленного нефтяного кокса СПЗ «Сланцы») прокаливали при температурах 1100–1220 °С: нефтяные коксы — до действительной плотности ( $d_{\text{действ}}$ ) 2,02, 2,05, 2,07 г/см<sup>3</sup>; смесь пековых коксов с ИркаЗа — до 1,98, 2,00, 2,02 г/см<sup>3</sup>. Полученные результаты представлены на рис. 1. На графиках не приведены характеристики по коксу ЮАР, но все показатели по этому коксу превосходят аналогичные для смеси коксов с ИркаЗа.

У всех коксов с повышением температуры прокаливания отмечено закономерное повышение объемной плотности и насыпного веса. Также было ожидаемым уменьшение величины удельного электросо-

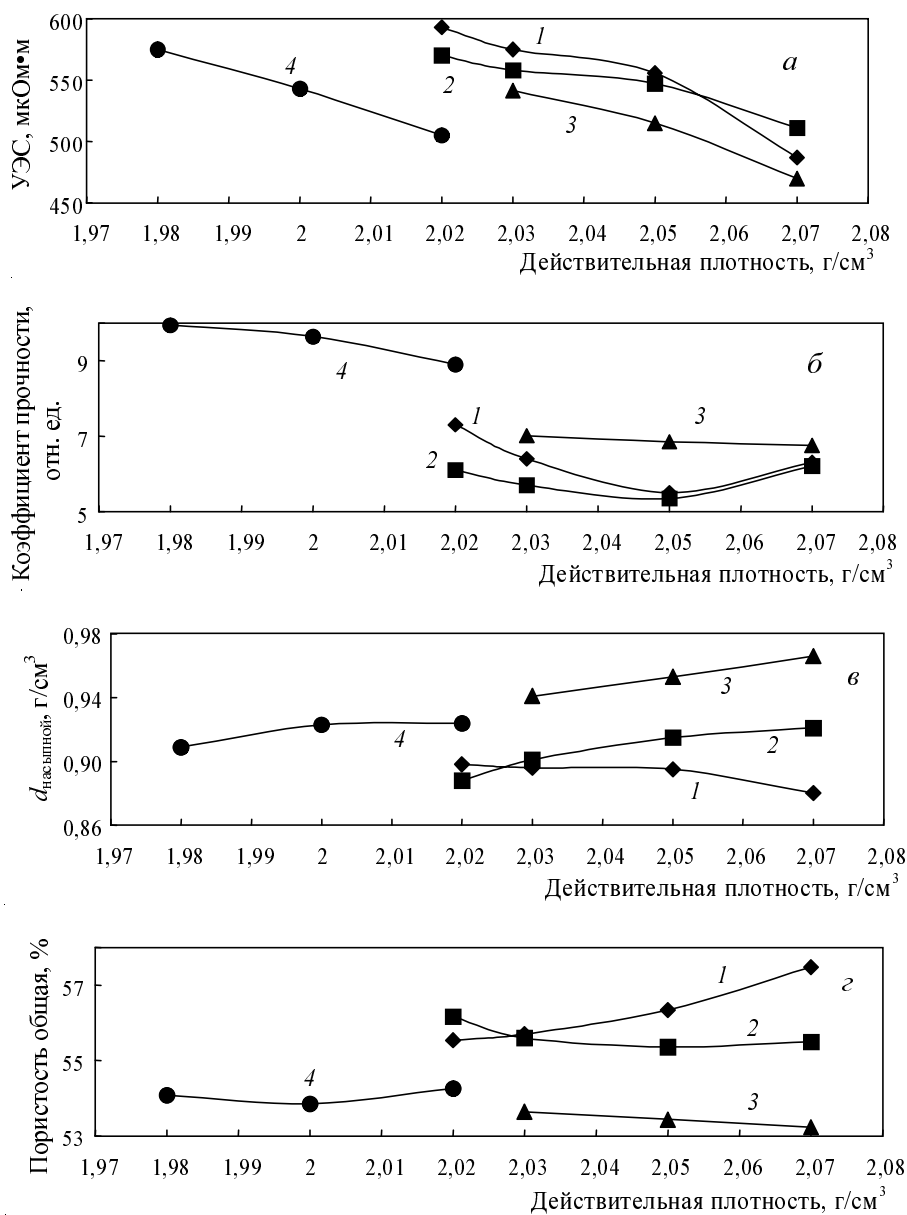


Рис. 1. Зависимость свойств кокса от действительной плотности:

а — удельное электросопротивления (УЭС), мкОм·м; б — коэффициент прочности, отн. ед.; в — насыпной вес, г/см<sup>3</sup>; г — общая пористость, %; 1 — кокс Пермского НПЗ, 2 — кокс Ангарского НПЗ, 3 — кокс СПЗ «Сланцы», 4 — кокс ИркаЗ

противления с ростом температуры их обработки. Обращает на себя внимание более высокая прочность пековых коксов.

На основании результатов исследований можно сделать вывод, что пековые коксы имеют более плотную структуру и превосходят нефтяные по показателям объемного и насыпного весов и прочности при близких значениях электропроводности.

Также можно отметить специфические свойства нефтяного кокса, прокаленного на СПЗ «Сланцы», который при одинаковой с нефтяными коксами действительной плотности имеет похожие с пековыми коксами объемно-структурные характеристики. Вероятно, это объясняется свойствами коксов, которые шихтуются перед прокаливанием, и особенностями технологии процесса прокалики кокса в ретортных печах.

Для технологии производства обожженных анодов, как и для других видов прессованной углеродной продукции, очень важным является правильный подбор упругих и пластических свойств кокса-наполнителя. Данные свойства характеризуются коэффициентом упругого расширения ( $K_{ур}$ ) и коэффициентом релаксации ( $K_{рел}$ ). Методика и устройство для определения коэффициентов разработана А.Ф. Красюковым [3].

Известно, что чем выше способность материала к релаксации (пластичность), тем он лучше уплотняется без разрушения частиц при наложении давления. В то же время, чем больше упругое расширение кокса, тем в большей степени спрессованный материал стремится вернуться в исходное состояние после снятия нагрузки. Понятно, что с повышением  $K_{ур}$  кокса увеличивается вероятность расслоения образца и образования трещин.

Учитывая разнонаправленность изменения  $K_{рел}$  и  $K_{ур}$  при наложении давления прессования, А.Ф. Красюков ввел понятие коэффициента прессовой добротности ( $K_{пл}$ ), характеризующего преобладание пластических свойств над упругими.

На третьем этапе, используя указанный подход к оценке технологических свойств наполнителей, проводили изучение прессовых характеристик прокаленных коксов (фракция 1,0–1,5 мм) в интервале давления прессования 200–800 кг/см<sup>2</sup>. При увеличении поверхности шлифов коксов в 1000 раз также изучалась их структура.

В интервале давления от 200 до 600 кг/см<sup>2</sup> (см. рис. 2) происходит значительное снижение  $K_{пл}$  на основании чего можно сделать вывод, что в данном интервале давление прессования может влиять на физические свойства «зеленых» и обожженных образцов. При более высоком давлении от 600 до 800 кг/см<sup>2</sup> зависимости становятся более монотонными и

значения отличаются друг от друга незначительно. В указанном интервале начинает происходить раздавливание материала, вследствие этого нарушается начальный фракционный состав шихты и возникают предпосылки к возникновению трещин в «зеленых» образцах за счет сил упругого расширения после окончания прессования.

Установлено, что нефтяные коксы обладают меньшим  $K_{пл}$ , за исключением кокса СПЗ «Сланцы», что указывает на их худшие прессовые характеристики и увеличение вероятности возникновения трещин и расслоений. Отмечены близкие значения  $K_{пл}$  пековых коксов и смеси нефтяных СПЗ «Сланцы», что вполне согласуется с полученными данными при изучении объемно-структурных характеристик коксов.

Исследование структуры коксов проводили на оптическом микроскопе. На рис. 3 светлые участки соответствуют более близкой к поверхности части кокса. Полученные снимки свидетельствуют о выраженной изотропной структуре пековых коксов, в отличие от нефтяных, имеющих более анизотропную микроструктуру с существенной долей волокнистых составляющих.

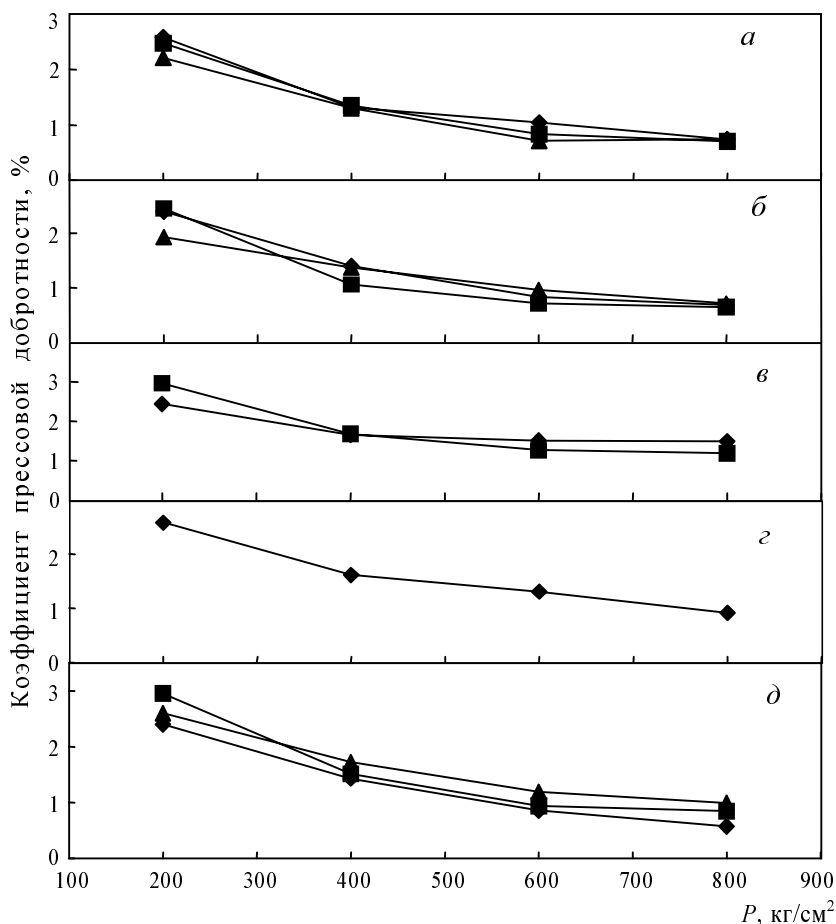


Рис. 2. Зависимость коэффициента прессовой добротности ( $K_{пл}$ ) от давления прессования ( $P$ ):

а — кокс Пермского НПЗ, ◆ —  $d_{дейст} = 2,02$ ; ■ —  $d_{дейст} = 2,05$ ; ▲ —  $d_{дейст} = 2,07$ ;

б — кокс Ангарского НПЗ, ◆ —  $d_{дейст} = 2,02$ ; ■ —  $d_{дейст} = 2,05$ ; ▲ —  $d_{дейст} = 2,07$ ;

в — кокс СПЗ «Сланцы», ◆ —  $d_{дейст} = 2,03$ ; ■ —  $d_{дейст} = 2,07$ ;

г — кокс производства ЮАР, ◆ —  $d_{дейст} = 1,99$ ;

д — смесь коксов с ИРКАЗа, ◆ —  $d_{дейст} = 1,98$ ; ■ —  $d_{дейст} = 2,00$ ; ▲ —  $d_{дейст} = 2,02$

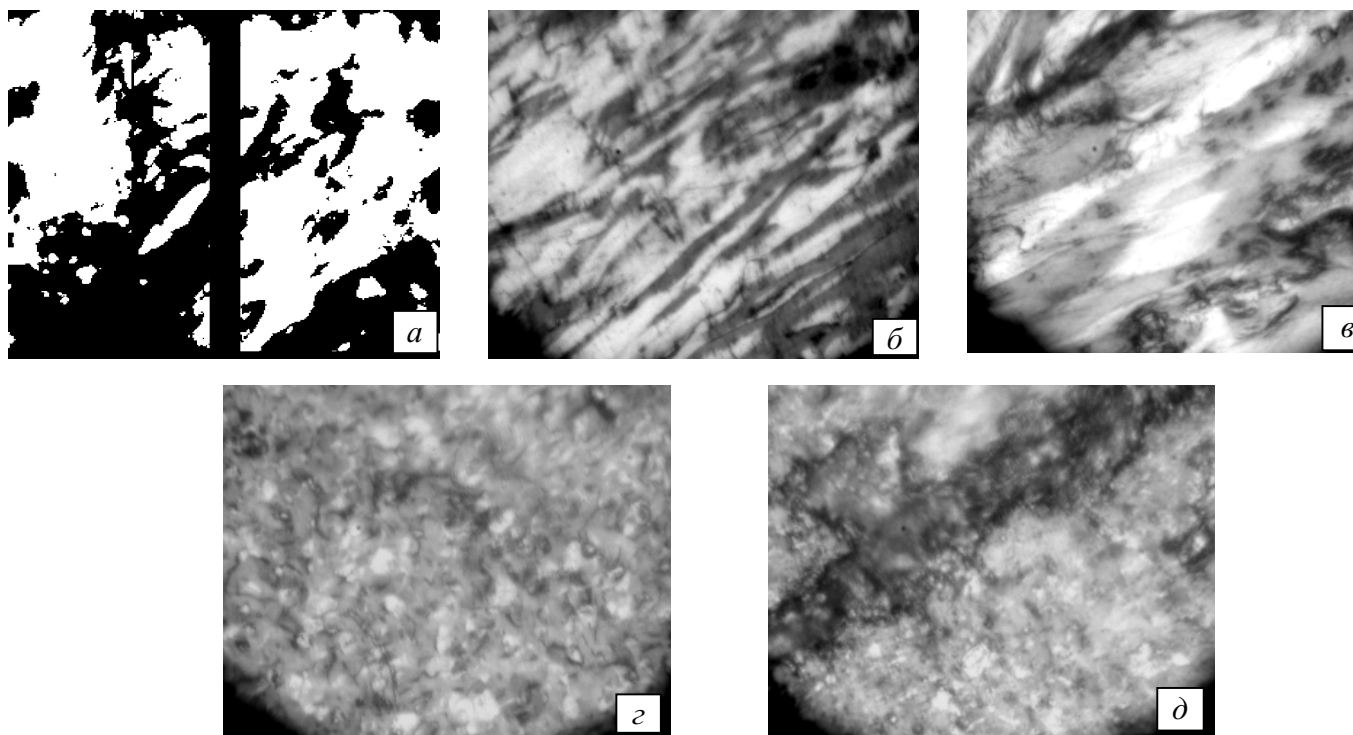


Рис. 3. Поверхность кокса под микроскопом.

*a* — пермский нефтяной кокс (действительная плотность 2,07 г/см<sup>3</sup>); *б* — ангарский нефтяной кокс (действительная плотность 2,07 г/см<sup>3</sup>); *в* — смесь нефтяных коксов СПЗ «Сланцы» (действительная плотность 2,07 г/см<sup>3</sup>); *г* — пековый кокс производства ЮАР (действительная плотность 1,99 г/см<sup>3</sup>); *д* — смесь пековых коксов с ИркаЗа (действительная плотность 2,02 г/см<sup>3</sup>)

Кокс СПЗ «Сланцы» отличается большими областями мелкопористой структуры (светлые участки) в сравнении с другими нефтяными коксами. В то же время, в сравнении с пековыми коксами, поры у этого кокса более крупные и вытянутые. Согласно имеющимся представлениям более упругими свойствами будет обладать материал, который имеет заметную долю волокнистой структуры. Этим объясняются более низкие значения  $K_{\text{пл}}$  нефтяных коксов Ангарского и Пермского НПЗ.

На четвертом этапе изучались физико-химические свойства «зеленых» и обожженных образцов на основе представленных коксов, прокаленных предварительно при разных температурах. Гранулометрический состав шихты и удельная поверхность пыли, кроме содержания связующего, задавались близкими для всех образцов. Количество пека для пековых и нефтяных коксов изменялось в соответствии с их различной пористостью. Для пековых коксов содержание связующего составляло 15%, для нефтяных 16%. Смешивание шихты, прессование и обжиг производили при равных параметрах для всех видов коксов. Результаты физико-химических испытаний представлены в табл. 2.

Обожженные образцы на основе пековых коксов характеризуются меньшей пористостью, более высокими значениями кажущейся плотности, их электропроводность, механическая прочность, теплопроводность и модуль упругости также выше, чем у образцов из нефтяных коксов.

В то же время химическая стойкость в среде углекислого газа у образцов на основе пековых коксов с

действительной плотностью 2,00 и 2,02 г/см<sup>3</sup> значительно ниже, чем у образцов на основе пермского и ангарского коксов. Однако при плотности 1,98 г/см<sup>3</sup> для смеси коксов ИркаЗа и 1,99 г/см<sup>3</sup> для кокса ЮАР показатели стойкости приближаются к значениям нефтяных коксов.

Повышенную химическую активность образцов на основе смеси пековых коксов ИркаЗа можно объяснить относительно высоким содержанием отдельных элементов в зольных примесях, характером поровой структуры, высоким коэффициентом термического линейного расширения (КТЛР) самих коксов, который повышался с ростом действительной плотности коксов. Ранее было установлено [4], что чем выше КТЛР, тем интенсивнее протекает процесс образования микротрещин на границе «кокс-наполнитель—кокс из связующего», что повышает реакционную способность материала.

Отрицательное влияние зольных примесей наиболее ярко проявилось на примере нефтяного кокса СПЗ «Сланцы». При высокой зольности и сравнительно большом содержании натрия, образцы имели самую высокую реакционную способность в токе СО<sub>2</sub>.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что температура прокалики для пековых коксов не должна быть высокой и обеспечивать действительную плотность не выше 1,98 г/см<sup>3</sup>. В этом случае обожженные аноды могут иметь не только хорошие электромеханические свойства, но и удовлетворительные показатели химической стойкости.

Специалистами R&D Carbon было определено значительное влияние на величину показателя хими-

Таблица 2

Физико-химические свойства обожженных образцов на основе пековых и нефтяных коксов

Наименование кокса	$d_{\text{дейст}}$ кокса, г/см <sup>3</sup>	$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$d_{\text{дейст}}$ обр., г/см <sup>3</sup>	УЭС, мкОм · м	Мех. прочность, кг/см <sup>2</sup>	Пористость, %	ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	Теплопроводность, Вт/(м · К)	Модуль упругости, ГПа	Стойкость в среде СО <sub>2</sub>		
										общая разрушаемость, мг/(см <sup>2</sup> · ч)	остаток, %	осыпаемость, %
Нефтяной кокс Пермского НПЗ	2,02	<b>1,51</b>	2,04	<b>92,0</b>	<u>369</u>	<b>26,6</b>	<u>2,33</u>	<b>1,32</b>	5,5	<u>29,2</u>	<u>88,0</u>	<u>1,9</u>
	2,05	<b>1,53</b>	2,06	<b>86,1</b>	<b>308</b>	<b>25,4</b>	<u>3,86</u>	<b>1,68</b>	<b>6,1</b>	<u>31,9</u>	<u>87,5</u>	<u>2,3</u>
	2,07	<b>1,53</b>	2,08	<b>85,2</b>	<u>327</u>	<b>25,3</b>	<u>3,63</u>	<b>1,70</b>	<b>6,2</b>	<u>25,7</u>	<u>89,5</u>	<u>1,2</u>
Нефтяной кокс Ангарского НПЗ	2,02	<b>1,53</b>	2,05	<b>84,8</b>	<b>299</b>	<b>24,7</b>	<u>3,75</u>	<b>2,13</b>	<b>5,9</b>	<u>31,8</u>	<u>87,5</u>	<u>1,6</u>
	2,05	<b>1,53</b>	2,06	<b>81,1</b>	<b>279</b>	<b>24,9</b>	<u>3,34</u>	<b>1,60</b>	<b>7,0</b>	<u>27,4</u>	<u>89,0</u>	<u>1,5</u>
	2,07	<b>1,53</b>	2,08	<b>76,6</b>	<b>287</b>	<b>26,4</b>	<u>3,81</u>	<b>2,03</b>	<b>7,1</b>	<u>27,4</u>	<u>89,0</u>	<u>1,3</u>
Нефтяной кокс СПЗ «Сланцы»	2,03	<b>1,53</b>	2,06	<b>80,2</b>	<b>302</b>	<b>25,8</b>	<u>3,25</u>	2,27	<b>6,0</b>	<b>125,8</b>	<b>49,0</b>	<b>18,8</b>
	2,07	1,55	2,07	<b>77,0</b>	<b>299</b>	<b>25,6</b>	<u>3,98</u>	<b>1,96</b>	<b>6,6</b>	<b>119,8</b>	<b>51,0</b>	<b>17,3</b>
Смесь пековых коксов ИркаЗа	1,98	<u>1,55</u>	2,02	73,7	<u>328</u>	<u>23,3</u>	<b>5,04</b>	<u>2,35</u>	<u>8,5</u>	47,7	81,5	4,3
	2,00	<u>1,56</u>	2,03	65,5	300	<u>23,0</u>	<b>5,06</b>	<u>2,38</u>	<u>9,5</u>	<b>95,6</b>	<b>60,0</b>	<b>13,9</b>
	2,02	<u>1,55</u>	2,01	68,5	<u>386</u>	<u>22,7</u>	<b>5,08</b>	<u>2,69</u>	<u>7,2</u>	<b>68,1</b>	<b>75,5</b>	<b>9,0</b>
Пековый кокс производства ЮАР	1,99	<u>1,56</u>	2,00	<u>51,7</u>	<u>444</u>	<u>20,9</u>	<b>6,82</b>	<u>3,16</u>	<u>8,5</u>	48,0	82,0	5,8

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, определяющие ухудшение эксплуатационных свойств анодов, подчеркнутым — улучшение эксплуатационных свойств, курсивом выделены средние значения

ческой стойкости поверхностных свойств пылевой фракции, а также ее количества в так называемой «связующей матрице» [5]. В связи с этим на пятом этапе была исследована возможность повышения химической стойкости образцов за счет оптимизации свойств и состава «связующей матрицы».

Для определения влияния состава «связующей матрицы» на свойства обожженных образцов использовался пековый кокс производства ЮАР, из которого готовили две пылевые фракции с удельной поверхно-

стью 3500 и 4500 м<sup>2</sup>/г. Соответственно на их основе готовили анодную массу с гранулометрическим составом шихты, аналогичным составу предыдущего этапа. Содержание пылевых фракций (меньше 0,16 мм) изменяли от 25 до 45% (через каждые 5%) при постоянной дозировке связующего 15%. Далее образцы подготавливали для лабораторных испытаний по схеме, описанной в предыдущем этапе.

При очистке образцов после обжига отмечено прикосновение засыпки при дозировках пыли 25—35%, что

Таблица 3

Физико-химические свойства лабораторных образцов на основе пекового кокса (15% связующего)

№	Удельная поверхность пылевой фракции*, м <sup>2</sup> /г	Содержание в шихте пылевой фракции < 0,16 мм, %	$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$d_{\text{дейст}}$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Механическая прочность, МПа	УЭС, мкОм · м	Стойкость в среде СО <sub>2</sub>		
								общая разрушаемость, мг/(см <sup>2</sup> · ч)	остаток, %	осыпаемость, %
1	3500	25	1,49	1,98	24,7	44,8	47,6	50,1	79,0	9,2
2		30	1,49	1,97	24,4	45,9	49,3	40,0	83,0	4,5
3		35	1,50	1,97	23,9	45,8	48,7	44,6	81,0	6,5
4		40	1,50	1,97	23,9	41,0	49,7	45,3	82,0	6,0
5		45	1,51	1,97	23,4	41,1	50,0	44,8	82,0	5,8
6	4500	25	1,52	1,97	22,8	34,0	50,0	41,8	82,5	5,3
7		30	1,52	1,98	23,2	39,0	49,6	<b>33,6</b>	<b>85,0</b>	<b>3,5</b>
8		35	1,54	1,98	22,2	36,3	50,0	<b>33,9</b>	<b>85,0</b>	<b>3,1</b>
9		40	1,56	1,97	20,8	43,3	49,7	40,5	83,0	5,2
10		45	1,57	1,98	20,7	32,2	49,9	<b>34,8</b>	<b>85,0</b>	<b>2,2</b>

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, приближенные к результатам на основе Пермского и Ангарского нефтяных коксов

\* По мнению научного консультанта и редакции цифры завышены.

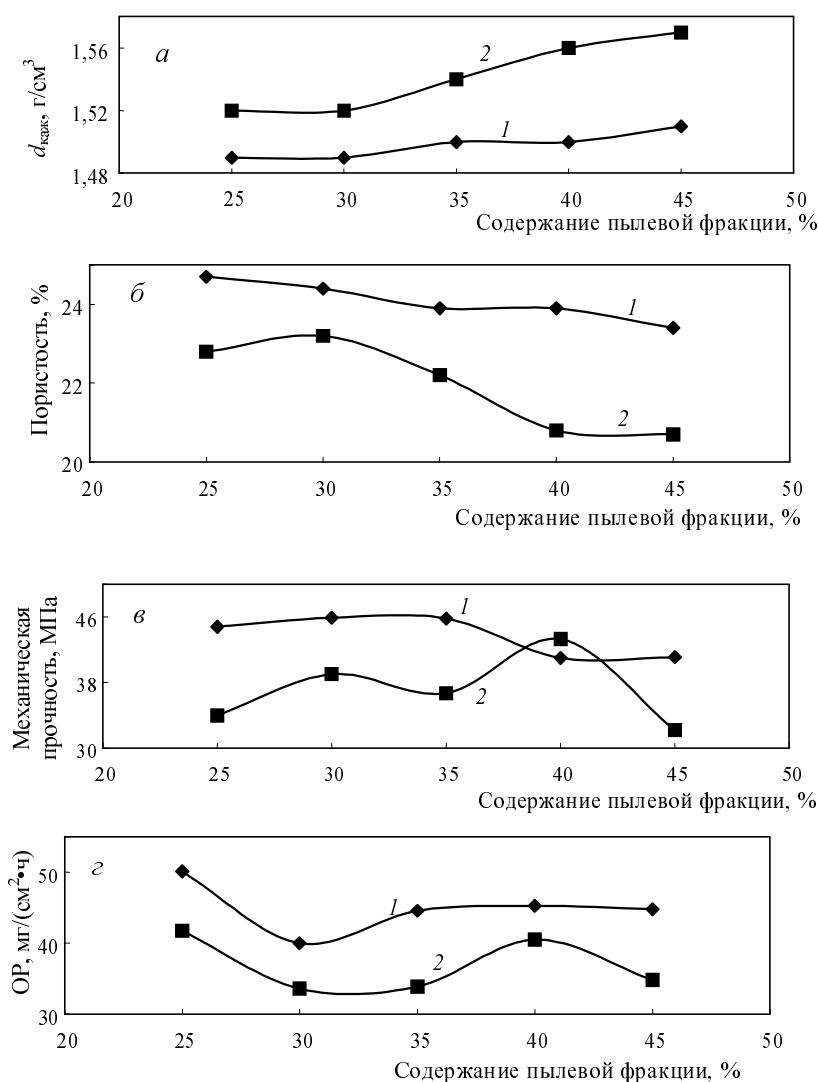


Рис. 4. Зависимость свойств обожженных образцов пекового кокса производства ЮАР от содержания пылевой фракции:

а — кажущаяся плотность ( $d_{\text{каз}}$ ); б — пористость; в — механическая прочность; г — общая разрушаемость в  $\text{CO}_2$  (ОР); удельная поверхность пыли: 1 —  $3500 \text{ м}^2/\text{г}$ , 2 —  $4500 \text{ м}^2/\text{г}$

говорит о возможности снижения количества связующего для данных дозировок пыли, как минимум до 14%.

Результаты испытаний обожженных образцов с содержанием связующего 15% представлены в табл. 3 и на рис. 4. Наибольшее влияние количество и удельная

поверхность пыли оказали на величины кажущейся плотности, пористости, механической прочности и реакционной способности в  $\text{CO}_2$ .

Исследования показывают преимущество пыли с удельной поверхностью  $4500 \text{ м}^2/\text{г}$  по сравнению с пылью, удельная поверхность которой  $3500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Начиная с дозировки пылевой фракции 30%, обожженные образцы имеют более высокую кажущуюся плотность, меньшую пористость и меньшую разрушаемость в токе  $\text{CO}_2$ , при том же удельном электросопротивлении (УЭС). Хотя механическая прочность образца из более дисперсной пыли и снижается, полученные значения характеристик отвечают требованиям действующих ТУ и зарубежных стандартов на обожженные аноды (не менее  $320 \text{ кг}/\text{см}^2$ ).

Главной задачей данного этапа исследования являлось изучение возможности снижения разрушаемости образцов на основе пекового кокса в токе  $\text{CO}_2$ . И как видно из графиков лучшие характеристики были достигнуты при содержании в составе «связующей матрицы» пыли 30–35% с удельной поверхностью  $4500 \text{ м}^2/\text{г}$ , при этом по уровню свойств сформованные образцы приблизились к образцам на основе нефтяных коксов.

Данные исследования позволяют сделать вывод, что производство обожженных анодов на основе пекового кокса вполне возможно, при специальной подготовке кокса и определенном составе связующей матрицы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор рынка нефтяного кокса в России и странах СНГ и перспективы его развития до 2008 года. ООО «ИНФОМАЙН РЕСЕЧ», 2004, 86 с.
2. Шеррибле В.Г., Селезнев А.Н. Пековый кокс в углеродной промышленности. Челябинск: Издатель Татьяна Лурье, 2003, 296 с.
3. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966, 264 с.
4. Лазарев В.Д., Янко Э.А., Анохин Ю.М. и др. Цвет. металлы, 1982, № 1, с. 49–50.
5. Meier M.W., Fischer W.K., Perruchoud R.C. Light Metals, 1994, p. 685–694.