

Некоторые аспекты прокалки сырых нефтяных коксов для нужд алюминиевой промышленности

С.И. Ножко^a, А.А. Верегитин^b, Д.Н. Демичев^c, А.В. Гуляев^d

ООО «РУСАЛ – Инженерно-технологический центр», ул. Пограничников 37, Красноярск, Россия

^{a,b,c,d}Semen.nozhko@rusal.com

Статья поступила 16.09.2017, принята 23.10.2017

На рубеже веков предсказывался дефицит качественного нефтяного кокса для нужд алюминиевой промышленности. К сожалению, негативные прогнозы начали сбываться. Снижение качества используемых нефтяных коксов коснулось тех качественных характеристик, которые определяют химическую чистоту материала. Производителям алюминия пришлось искать альтернативу используемому сырью. В новых видах сырья значительно увеличилось содержание серы и примесей тяжелых металлов. В данной статье представлены результаты сравнения нефтяных коксов методом термического анализа. Комплексный термический анализ образцов сырого кокса проведен при помощи синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH, сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия, кривые TG, DTG) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, кривые DSC), и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aelos той же фирмы для анализов газов, выделяющихся при нагревании образцов. По результатам термического анализа даны практические рекомендации по использованию нефтяных коксов. Эксперимент показал необходимость проведения термического анализа каждого вида нефтяного кокса перед его использованием для определения оптимального температурного диапазона прокалки. Высказано предположение о том, что глубина прокалки кокса зависит от крупности исходного материала. Данная гипотеза требует осмысления и дополнительной проработки.

Ключевые слова: электролиз алюминия; нефтяной кокс; сера; термический анализ; качество анода; прокалка кокса.

Some aspects of calcining raw petroleum cokes for the needs of the aluminum industry

S.I. Nozhko^a, A.A. Veregitin^b, D.N. Demichev^c, A.V. Gulyaev^d

“RUSAL - Engineering and Technology Center” Ltd; 37, Pogranichnikov St., Building #1, Krasnoyarsk, Russia

^{a,b,c,d}Semen.nozhko@rusal.com

Received 16.09.2017, accepted 23.10.2017

At the turn of the century, a shortage of quality petroleum coke was predicted for the needs of the aluminum industry. Unfortunately, negative forecasts began to come true. The reduction in the quality of the used oil cokes touched those qualitative characteristics that determine the chemical purity of the material. Aluminum producers had to look for an alternative to the raw materials used. In new kinds of raw materials the content of sulfur has essentially grown, also the content of impurities of heavy metals has essentially increased. This article presents the results of comparison of petroleum cokes by the method of thermal analysis. The complex thermal analysis of the crude coke samples was carried out using a synchronous thermal analyzer STA 449C Jupiter (from NETZSCH) combining simultaneous measurement of mass changes (thermogravimetry, TG, DTG curves) and heat fluxes (differential scanning calorimetry, DSC curves) combined with a quadrupole mass spectrometer QMS 403C Aelos (from NETZSCH) for analysis of gases evolved by heating the samples. Based on the results of thermal analysis, practical recommendations on the use of petroleum cokes are given. The experiment showed that it is necessary to conduct a thermal analysis of each type of petroleum coke before using it to determine the optimum calcination temperature range. It is also suggested that the depth of calcination depends on the size of the starting material. This hypothesis requires reflection and further elaboration.

Key words: aluminum electrolysis; oil coke; sulfur; thermal analysis; anode quality; coke calcinations.

Введение

В зарубежных источниках начала XXI в. предсказывался дефицит качественного нефтяного кокса для нужд алюминиевой промышленности в последующие десятилетия [1]. К сожалению, негативные прогнозы начали сбываться. Снижение качества используемых нефтяных коксов коснулось прежде всего тех качествен-

венных характеристик, которые определяют химическую чистоту материала. В первую очередь, существенно выросло содержание серы и примесей тяжелых металлов.

Безусловно, можно выделить ряд работ [2–9], направленных на оптимизацию вовлечения низкокачест-

венных нефтяных коксов. Варианты оптимизации условно разделяются на следующие направления:

- поиск технических решений, направленных на снижение содержания серы при прокатке либо иным термическим способом;

- изменение порядка шихтовки нефтяных коксов различных поставщиков с целью определения оптимального порядка вовлечения.

В большинстве своем производители алюминия чаще используют способ шихтовки нефтяных коксов, причем шихтовать могут как сырой кокс, так и прокаленный. Описаны также и комбинации шихтовки коксов. Как правило, для обеспечения экологических показателей применяют раздельную прокатку низкосернистых и высокосернистых коксов с последующим смешением прокаленных коксов. Это, с одной стороны, позволяет избежать «перекала» низкосернистого кокса а с другой — повысить содержание серы в отходящих газах при прокатке высокосернистого кокса. Высокое содержание серы в отходящих газах позволяет эффективно улавливать и утилизировать ее. Раздельная прокатка разных коксов позволяет также адресно подбирать параметры прокатки каждого отдельного кокса. Необходимость максимального снижения содержания серы подтверждается негативным влиянием серы на технико-экономические показатели процесса электролиза [10–13].

Для уточнения режимов прокатки высокосернистого и низкосернистого коксов был проведен комплексный термический анализ сырых коксов, используемых на ОАО «РУСАЛ Братск».

Методика эксперимента. Комплексный термический анализ образцов сырого кокса проведен с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH, сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия, кривые TG, DTG) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, кривые DSC), и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aelos той же фирмы для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов (кривые MS).

При проведении эксперимента использовался платина/платинородиевый держатель (TG-DSC сенсор типа S) в сочетании с AL₂O₃ — тиглями с проколотыми крышками. Образцы подвергались нагреванию при температуре от 40 до 1 300 °C по температурной программе со скоростью 10 град./мин, в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Квадрупольный масс-спектрометр (ионизация электронным ударом) подключен к STA с помощью линии подачи газов с постоянной температурой 230 °C. Данные, полученные с масс-спектрометра, программно объединены с данными STA системы.

Экспериментальные результаты. Образец низкосернистого кокса. Нагревание образца до температуры 900 °C не сопровождается заметными тепловыми эффектами (рис. 1, кривая DSC). При дальнейшем повышении температуры в диапазоне 900–1100 °C

наблюдается уменьшение удельной теплоемкости материала с максимумом при температуре 1036,5 °C. Изменение удельной теплоемкости составило $\Delta C_p = 36,552$ Дж/г*К. Этот эффект, вероятнее всего, связан с процессом упорядочения кристаллитов кокса (предкристаллизация).

В процессе нагревания до 1300 °C происходит убыль 6,2 % исходной массы образца (рис. 1, кривая TG) за счет выхода газообразных продуктов.

Масс-спектрометрический анализ (рис. 2) показал выделение в разных температурных зонах различных газообразных продуктов. В низкотемпературной зоне с максимумом выделения при 440 °C фиксируется частица с $m/z = 44$, что может соответствовать выделению пропана C₃H₈. Образование CO₂ ($m/z = 44$) маловероятно, так как нагрев осуществлялся в инертной атмосфере, но возможно за счет разложения карбонатов металлов.

В области 550–600 °C наблюдается выделение следующих углеводородов: пропена C₃H₆, ацетилена C₂H₂, этана C₂H₆ при 584,0; 603,7, 608,3 °C соответственно. Выделение метана CH₄ происходит при температуре 656,3 °C.

Выделение газообразных продуктов серы в виде диоксида SO₂ ($m/z = 64$) начинается при 661,3 °C и достигает максимальных значений в области 1100–1200 °C в виде карбонила серы COS ($m/z = 60$) — максимум при 1009,3 °C.

Образец высокосернистого кокса. На рис. 3 приведены кривые DSC и TG для данного образца. Поведение этого образца при нагревании до 1300 °C в целом аналогично предыдущему, однако имеет некоторые отличия. Прежде всего можно отметить более энергичный процесс деструкции в области температур 500–900 °C, предшествующих процессу упорядочения структуры кокса, что проявляется в более значительной убыли массы на этом этапе: 9,3 % (рис. 3, кривая TG) по сравнению с 6,2 % для пробы низкосернистого кокса (рис. 1, кривая TG), а также большей скорости убыли массы (кривые DTG).

Для сравнения на рис. 5 приведены результаты синхронного термического анализа для обоих образцов.

Процесс предкристаллизации для данного образца характеризуется также большим изменением удельной теплоемкости материала: $\Delta C_p = 44,334$ Дж/г*К.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве данного образца (рис. 4), показал наличие, в основном, тех же продуктов: метан, пропан, этан, ацетилен, пропен. Сравнительный анализ температуры и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеводородов ($m/z = 16; 26; 27; 44$) приведен на рис. 6–9.

Более значительные отличия наблюдаются в поведении продуктов серы. Во-первых, в пробе высокосернистого кокса отсутствует карбонил серы COS, во-вторых, интенсивность сигнала ионного тока для $m/z = 64$ (SO₂) (рис. 10), приблизительно в 2 раза меньше, чем для пробы низкосернистого кокса.

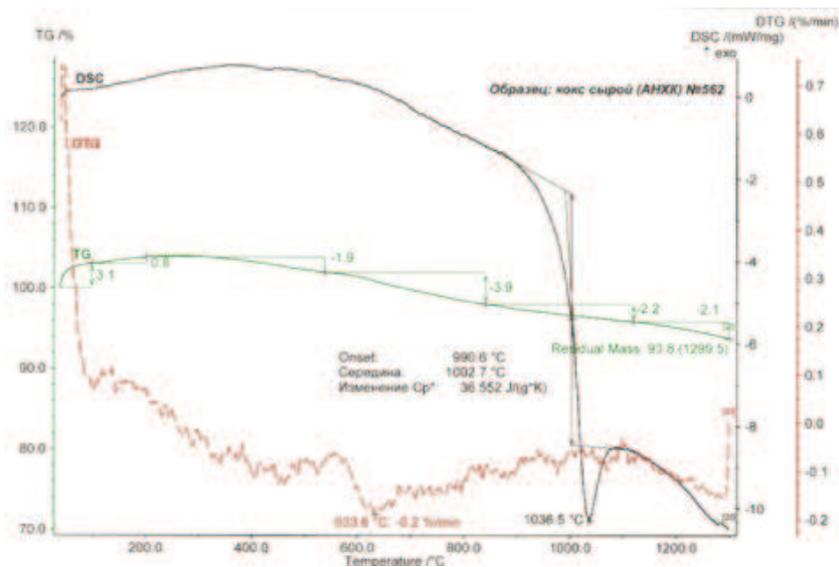


Рис. 1. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии кокса (поставщик — Ангарская нефтехимическая компания)

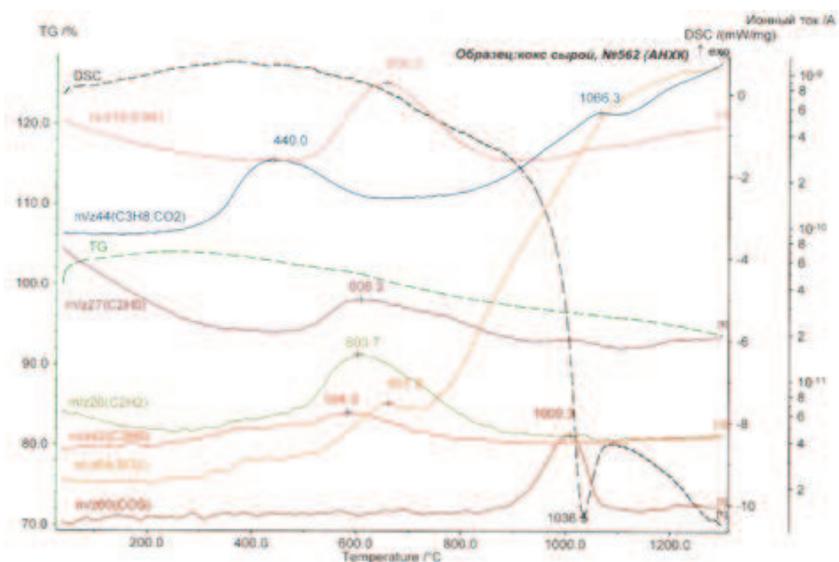


Рис. 2. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов нагрева кокса (поставщик — Ангарская нефтехимическая компания)

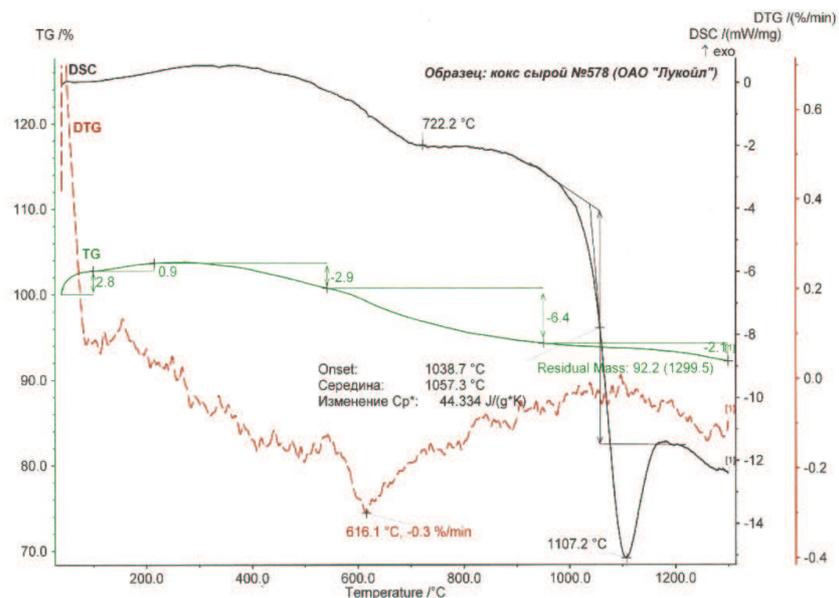


Рис. 3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии кокса (поставщик — Пермнефтеоргсинтез)

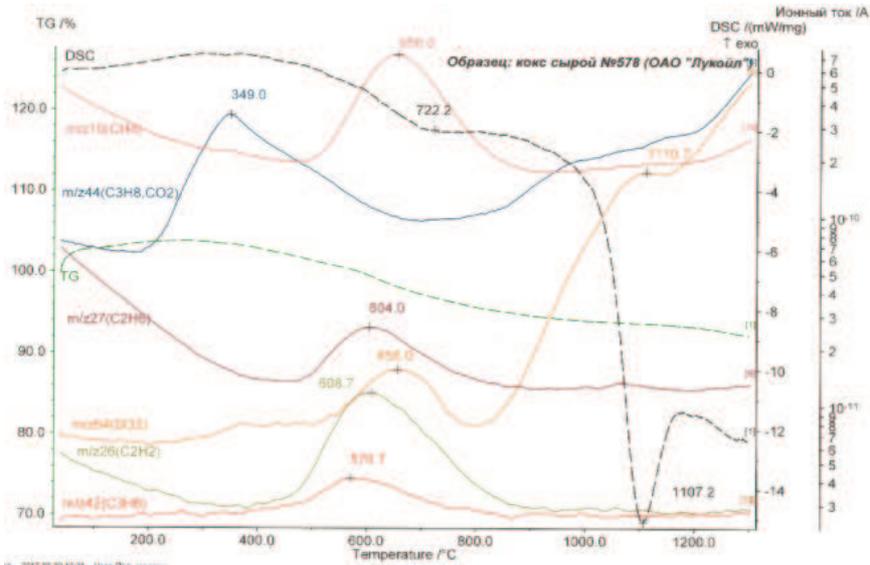


Рис. 4. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов нагрева кокса (поставщик — Пермнефтеоргсинтез)

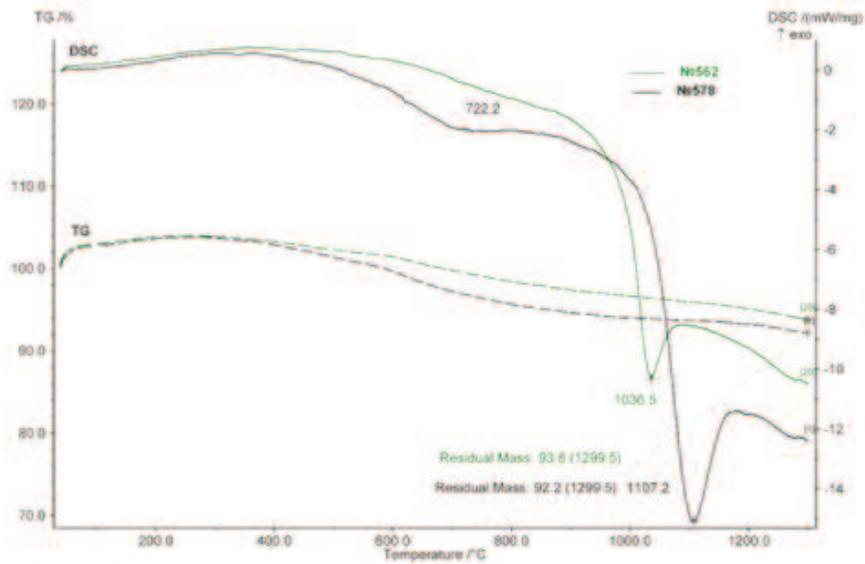


Рис. 5. Результаты синхронного термического анализа обоих коксов

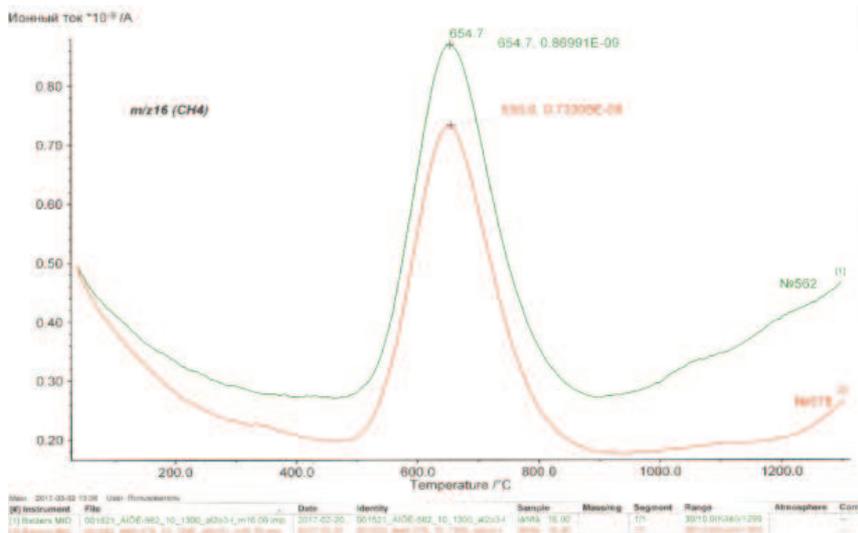


Рис. 6. Сравнительный анализ по температуре и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеводов ($m/z = 16$)

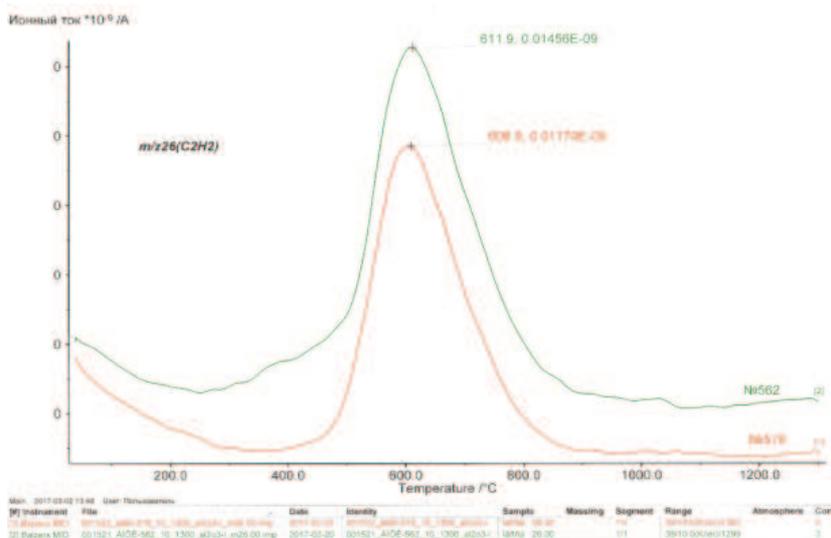


Рис. 7. Сравнительный анализ по температуре и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеводов ($m/z = 26$)

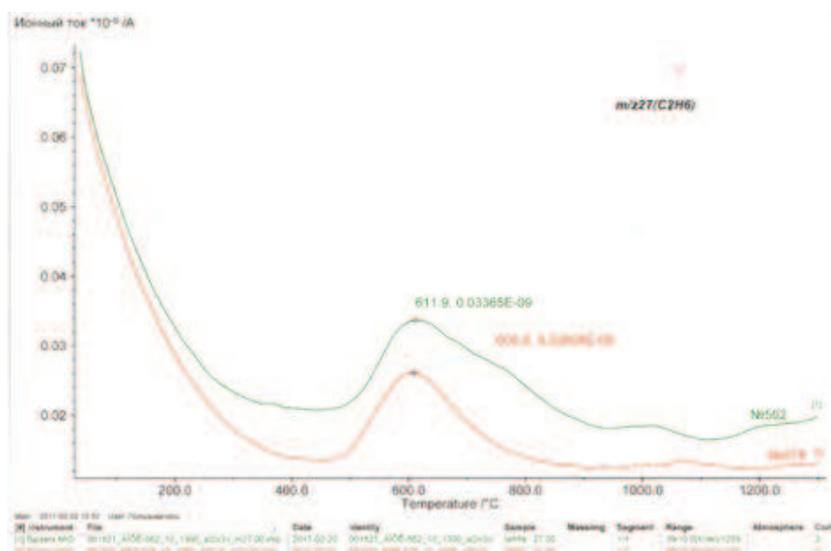


Рис. 8. Сравнительный анализ по температуре и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеводов ($m/z = 27$)

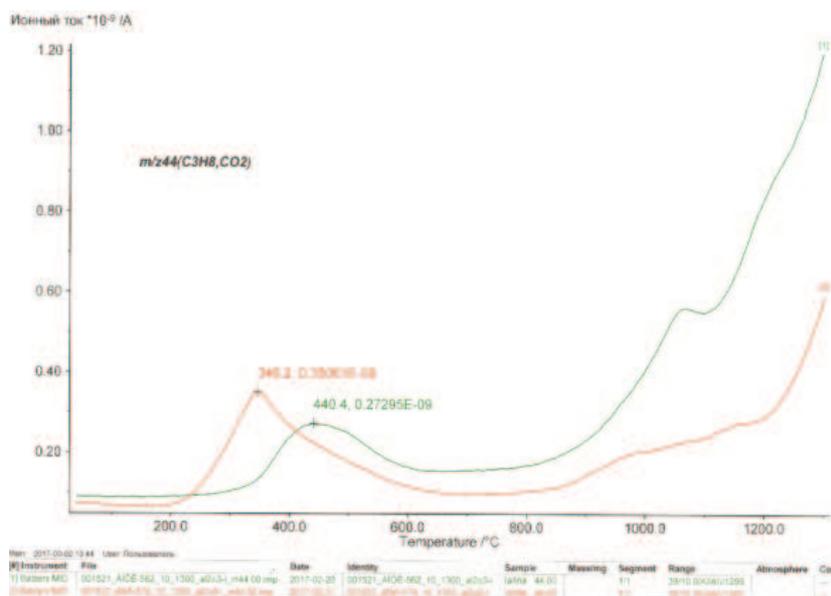


Рис. 9. Сравнительный анализ по температуре и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеводов ($m/z = 44$)

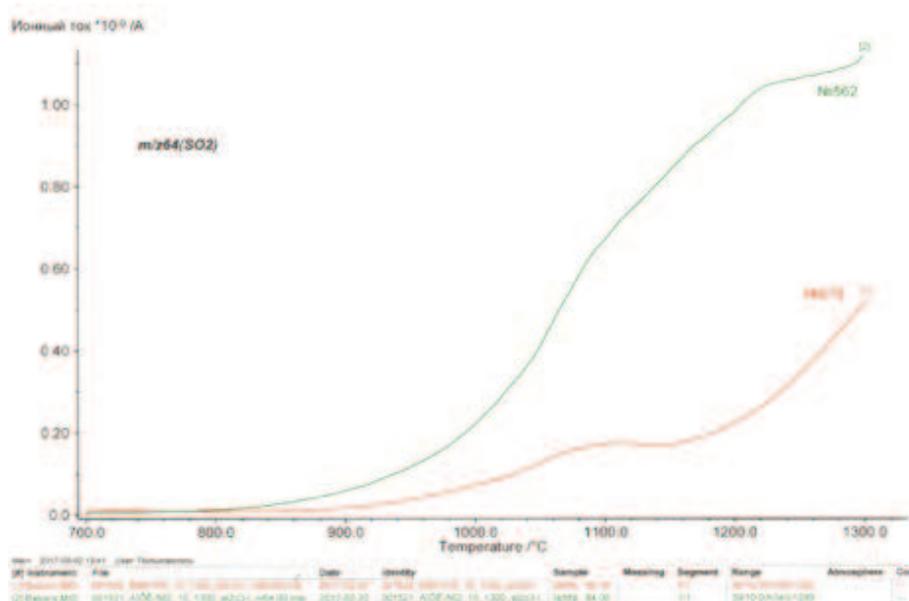


Рис. 10. Сравнительный анализ по температуре и интенсивности сигнала ионного тока для основных массовых чисел углеродородов ($m/z = 64$)

Обсуждение результатов

1. Проведенный термический анализ показал, что температура оптимальной прокалики высокосернистого и низкосернистого коксов различна на 70 °С. Это свидетельствует о необходимости раздельной прокалики данных коксов.

2. Эмиссия серы в температурном диапазоне прокалики различных коксов также различна, что подтверждает: шихтовка прокаленных коксов с целью достижения стабильного содержания серы в смеси коксов более технологически целесообразна, чем совместная прокалика.

3. Проведенный эксперимент показал необходимость выполнения термического анализа каждого вида поступающего кокса, независимо от содержания в нем серы. Сопоставление температурных диапазонов прокалики по результатам термического анализа позволит определить принципиальную возможность совместной прокалики коксов от разных поставщиков с сопоставимым содержанием серы.

4. В процессе проведения эксперимента было высказано предположение, что глубина прокалики кокса зависит также от крупности исходного материала. Данная гипотеза требует осмысления и дополнительной проработки.

Литература

- Vogt F., Tonti R., Edwards L.C. Global Trends in Anode Grade Coke Availability & Quality for Australasian Aluminium Industry // Proc. 7-th Aust. Al Smelting Workshop. 2001. P. 58-68.
- Edwards L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P. A Review of Coke and Anode Desulfurization // Light Metals. 2007. P. 895-900.
- Adams A., Cahill R., Belzile Y., Cantin K., Gendron M. Minimizing Impact of Low Sulfur Coke on Anode Quality // Light Metals. 2009. P. 957-962.

- Gendron M., Whelan S., Cantin K. Coke Blending and Fines Circuit Targeting at the Alcoa Deschambault Smelter // Light Metals. 2008. P. 861-864.

- Gomes A.S., Heilgendorff R.M. Carbon Plant Performance with Blended Coke // Light Metals. 2005. P. 659-663.

- Abbas H., Khaji K., Sulaman D. Desulphurization Control During Anode Baking, its Impact on Anode Performance and Operational Costs-Alba's Experience // Light Metals. 2010. P. 1011-1014.

- Sorlie M., Kuang Z., Thonstad J. Effect of Sulfur on Anode Reactivity and Electrolytic Consumption // Light Metals. 1994. P. 659-665.

- Grandfield J.F., Taylor J.A. The Downstream Consequences of Rising Ni and V Concentrations in Smelter Grade Metal and Potential Control Strategies // Light Metals. 2009. P. 1007-1011.

- Половников В.М., Черских И.В., Старцев Е.А. Опыт использования высокосернистых коксов при производстве обожженных анодов // Материалы Второго междунар. конгресса «Цветные металлы-2010». М., 2010. С. 23-27.

- Ножко С.И., Красноперов А.Н., Сухов О.Ю., Блашков А.А., Пентюхин С.И. Анализ методов оценки выхода по току на электролизерах для производства алюминия // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 75-77.

- Ножко С.И. Способ определения производительности электролизера для производства алюминия // Изв. высш. учеб. заведений. Цветная металлургия. 2011. № 1. С. 18-21.

- Ножко С.И. К вопросу управления качеством производимого электролитического алюминия // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 45-47.

- Косыгин В.К., Богданов Ю.В., Аюшин Б.И., Ершов В.А., Сысоев И.А. Технология анода с применением «сухой» анодной массы на пековом коксе: опытно-промышленные испытания на Иркутском алюминиевом заводе // Электрoметаллургия легких металлов: сб. науч. тр., посвящ. 45-летию "СибВАМИ". Иркутск, 2004. С. 32-37.

- Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2001.

References

1. Vogt F., Tonti R., Edwards L.C. Global Trends in Anode Grade Coke Availability & Quality for Australasian Aluminium Industry // Proc. 7-th Aust. Al Smelting Workshop. 2001. P. 58-68.
2. Edwards L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P. A Review of Coke and Anode Desulfurization // Light Metals. 2007. P. 895-900.
3. Adams A., Cahill R., Belzile Y., Cantin K., Gendron M. Minimizing Impact of Low Sulfur Coke on Anode Quality // Light Metals. 2009. P. 957-962.
4. Gendron M., Whelan S., Cantin K. Coke Blending and Fines Circuit Targeting at the Alcoa Deschambault Smelter // Light Metals. 2008. P. 861-864.
5. Gomes A.S., Heilgendorff R.M. Carbon Plant Performance with Blended Coke // Light Metals. 2005. P. 659-663.
6. Abbas H., Khaji K., Sulaman D. Desulphurization Control During Anode Baking, its Impact on Anode Performance and Operational Costs-Alba's Experience // Light Metals. 2010. P. 1011-1014.
7. Sorlie M., Kuang Z., Thonstad J. Effect of Sulfur on Anode Reactivity and Electrolytic Consumption // Light Metals. 1994. P. 659-665.
8. Grandfield J.F., Taylor J.A. The Downstream Consequences of Rising Ni and V Concentrations in Smelter Grade Metal and Potential Control Strategies // Light Metals. 2009. P. 1007-1011.
9. Polovnikov V.M., Cherskikh I.V., Startsev E.A. Experience in the use of high-sulfur cokes in the production of baked anodes // Materialy Vtorogo mezhdunar. kongressa «Tsvetnye metally-2010». M., 2010. P. 23-27.
10. Nozhko S.I., Krasnoperov A.N., Sukhov O.Yu., Blashkov A.A., Pentyukhin S.I. Analysis of methods for estimating the current output on electrolyzers for the production of aluminum // Non-ferrous Metals. 2011. № 3. P. 75-77.
11. Nozhko S.I. Method for determining the productivity of an electrolytic cell for the production of aluminum // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya» (Universities Proceedings. Non-ferrous Metallurgy). 2011. № 1. P. 18-21.
12. Nozhko S.I. Quality management of electrolytic aluminum // Non-ferrous Metals. 2011. № 6. P. 45-47.
13. Kosygin V.K., Bogdanov Yu.V., Ayushin B.I., Ershov V.A., Sysoev I.A. Anode technology using "dry" anode mass on pitch coke: pilot-industrial tests at the Irkutsk Aluminum Plant // Elektrometallurgiya legkikh metallov: sb. nauch. tr., posvyashch. 45-letiyu "SibVAMI". Irkutsk, 2004. P. 32-37.
14. Yanko E.A. Anodes of aluminum electrolyzers. M.: Izd. dom «Ruda i metally», 2001.