

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПАУНДНОГО НЕФТЕКАМЕННОУГОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ОАО «РУСАЛ КРАСНОЯРСК»

© 2016 г. **Е.Н. Маракушина, В.К. Фризоргер, В.В. Пингин, Е.И. Андрейков**

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск

Институт органического синтеза (ИОС) им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

АО «ВУХИН», г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 03.06.14 г., доработана 21.10.14 г., подписана в печать 27.10.14 г.

Разработанная в лабораторных условиях технология компаундирования каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки с последующей дистилляцией была опробована в промышленных условиях. Выпущенная опытно-промышленная партия компаундного пека имела меньшее содержание бенз(а)пирена, чем обычный каменноугольный пек, что должно снизить выбросы вредных веществ при производстве алюминия. Опытная партия компаундного пека была использована при производстве подштыревой анодной массы. Было отмечено, что перестановка токоподводящих штырей на анодах Содерберга на опытной подштыревой анодной массе проходила в штатном режиме, технологический ход электролизеров – нормальный, нарушения на аноде отсутствуют.

Ключевые слова: нефтекаменноугольный пек, тяжелый каталитический газойль, каменноугольная смола, алюминий, электролизер, анодная масса, расход электроэнергии, угольная пена.

Маракушина Е.Н. – менеджер ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр. 1).

E-mail: elena.marakushina@rusal.com.

Фризоргер В.К. – руководитель проекта ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: vladimir.frizorger@rusal.com.

Пингин В.В. – директор ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: vitaliy.pingin@rusal.com.

Андрейков Е.И. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории органических материалов

ИОС УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 22/Академическая, 20)

и АО «ВУХИН» (620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 14). E-mail: cc@ios.uran.ru.

Для цитирования: Маракушина Е.Н., Фризоргер В.К., Пингин В.В., Андрейков Е.И. Получение и промышленные испытания компаундного нефтекаменноугольного связующего в ОАО «РУСАЛ Красноярск» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 17–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-17-22.

Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreikov E.I.

Production and industrial tests of the coal tar/petroleum compound binder pitch at JSC «RUSAL Krasnoyarsk»

The developed laboratory technology of compounding coal tar and petrochemical products followed by distillation was tested under industrial conditions. The produced pilot batch of the pitch compound had a lower content of benzo(a)pyrene compared to traditional coal-tar pitch that should reduce harmful emissions in the aluminum industry. An experimental batch of the compound pitch was used in the production of under-pin anode paste. It was noted that changing current-carrying pins on the Soderberg anodes installed on the experimental under-pin anode paste was performed in the normal mode, electrolytic cell operation was normal, and no anode failures were recorded.

Keywords: coal tar/petroleum pitch, heavy catalytic gasoil, coal tar, aluminum, electrolytic cell, anode paste, power consumption, carbon foam.

Marakushina E.N. – Manager Ltd. RUSAL ETC (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37-1).

E-mail: elena.marakushina@rusal.com.

Frizorger V.K. – Project Head Ltd. RUSAL ETC. E-mail: vladimir.frizorger@rusal.com.

Pingin V.V. – Director Ltd. RUSAL ETC. E-mail: vitaliy.pingin@rusal.com.

Andreikov E.I. – Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian

Academy of Sciences (620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoi str., 22/Akademicheskaya str., 20)

and JSC «VUKHIN» (620990, Russia, Yekaterinburg, 8 Marta str., 14). E-mail: cc@ios.uran.ru.

Citation: Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreikov E.I. Poluchenie i promyshlennye ispytaniya kompaundnogo neftekaemnougol'nogo svyazuyushchego v ОАО «RUSAL Krasnoyarsk». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 17–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-17-22.

Введение

Мероприятия по модернизации процессов черной металлургии, направленные на снижение расхода металлургического кокса, в последние годы привели к снижению выработки каменноугольной смолы. Дисбаланс между ее производством и спросом провоцирует рост дефицита каменноугольного пека, который широко используется для изготовления электродов, пекового кокса, углеграфитовых конструкционных материалов, электроугольных изделий, леточной массы для доменных печей, огнеупоров для футеровки сталеплавильных конвертеров, а также получения активированного угля, литий-ионных батарей и молекулярных сит [1–5].

Частичное замещение каменноугольного пека нефтяным сырьем в производстве анодов Содерберга в алюминиевой промышленности позволяет расширить сырьевую базу и уменьшить выбросы канцерогенных и смолистых веществ [6–8] с сохранением технико-экономических показателей работы электролизеров. Традиционным способом получения нефтекаменноугольных пеков является смешение нефтяных и каменноугольных пеков [9–11].

Сырьем для получения нефтяных пеков служат продукты нефтеперерабатывающей промышленности — тяжелые остатки термического и каталитического крекинга, смолы пиролиза, а также различные фракции, в состав которых входят реакционноспособные ароматические соединения с алкильными заместителями [9, 12].

Близость состава каменноугольной смолы и тяжелых нефтяных продуктов с высоким содержанием ароматических соединений позволяет рассмотреть вариант производства нефтекаменноугольных пеков путем их совместной переработки на коксохимических предприятиях. Ранее [13] была показана возможность получения нефтекаменноугольных пеков, удовлетворяющих требованиям производства анодной массы, совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств.

Целью настоящей работы являлась разработка варианта получения нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелого каталитического газойля.

Лабораторные исследования

Тяжелый газойль каталитического крекинга является смесью ароматических углеводородов с

короткими алкильными цепями и представляет собой темно-коричневую жидкость с характерным запахом. Его получают в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля первичной переработки нефти, экстрактов селективной очистки масел и гачей установок депарафинизации.

Характеристики тяжелого каталитического газойля по ТУ 38.301-19-87-97 с изм. 1–3 следующие:

Пределы выкипания, °С	360–500
Температура вспышки, °С	100–150
Температура застывания, °С	–(15–22)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1030–1090
Массовая доля воды, мас.%	Отсутст.
Коксуемость, мас.%, не более	7
Зольность, мас.%, не более	0,08
Содержание серы, мас.%	0,6–1,6

Для компаундирования с тяжелым газойлем использовали образцы каменноугольных смол с коксохимических предприятий. Процесс осуществлялся в 2 стадии: получение мягкого компаундного пека и его термоокисление.

Мягкий пек получали дистилляцией в периодическом режиме путем нагрева смеси каменноугольной смолы и тяжелого газойля в различных соотношениях. Отгон фракций в паровую фазу происходил в порядке возрастания температур их кипения. После достижения заданной температуры в жидкой фазе процесс дистилляции останавливали и остаток дистилляции (пек) выливали из колбы.

Во время лабораторных исследований разработан и реализован план эксперимента, в соответствии с которым были оптимизированы соотношение газойль:смола, конечная температура дистилляции, расход воздуха при окислении, температура окисления. Оптимизация процесса осуществлялась по показателю температуры размягчения пека. В результате были получены следующие параметры:

- доля нефтяной составляющей в смеси от 40 до 50 %;
- температура размягчения компаундного пека со стадии дистилляции в пределах 63–74 °С;
- окисление при температуре 340–350 °С;
- расход воздуха до 36 м³/т пека.

Соблюдение этих условий позволяет получать связующий пек, удовлетворяющий требованиям производства анодов для электролизеров.

Выпуск опытной партии компаундного пека

Основное отличие лабораторной технологии от действующего производства по переработке каменноугольной смолы на коксохимических предприятиях определяется режимом дистилляции. В лаборатории дистилляция смеси каменноугольной смолы и тяжелого газойля проводится в периодическом режиме, а на промышленном предприятии — в непрерывном. Для снижения риска коксования смеси в трубчатой печи, а также более четкого разделения продуктов дистилляции на паровую и жидкую фазы доля каталитического газойля в исходной смеси составляла 40 %.

Промышленный выпуск был организован на одном из коксохимических предприятий. Предварительно была подготовлена емкостная аппаратура, проведены опорожнение хранилищ и ревизия запорной арматуры. Смесь каталитического газойля и каменноугольной смолы перемешивалась циркуляционным насосом в течение 4 сут. Плотность обезвоженной смеси, поступающей на переработку, была стабильной, что говорит об отсутствии расслаивания и достаточном времени перемешивания при ее приготовлении.

В ходе получения опытной партии были подтверждены основные особенности совместной переработки каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга, установленные ранее в лабораторных исследованиях: пониженная температура размягчения нефтекаменноугольного пека после стадии дистилляции и его повышенная реакционная способность по отношению к окислению кислородом воздуха.

Выход нефтекаменноугольного пека при выпуске опытной партии составил 45,2 %, а легких масел и пековых дистиллятов — 54,8 %.

В настоящем промышленном эксперименте все дистиллятные фракции были объединены и реализованы как сырье для технического углерода. Результатом промышленного эксперимента стала опытная партия нефтекаменноугольного пека в объеме 306 т, характеристики которого представлены в табл. 1. Приведенные данные демонстрируют снижение на 35 % содержания бенз(а)пирена по сравнению с чистым каменноугольным пеком сопоставимого качества.

Стоимость выпущенной партии компаундного пека оказалась ниже, чем зарубежных аналогов,

Таблица 1
Качество компаундного нефтекаменноугольного пека

Параметр	Компаунд- ный пек (усредненная проба)	Каменно- угольный пек*
Температура размягчения (метод «кольцо и стержень»), °С	88,1	95,3
Вязкость при 185 °С, сПз	376	484
Коксовый остаток, %	53,7	55,3
Массовая доля веществ, %, не растворимых		
в толуоле	29,1	31,3
в хинолине	4,7	5,1
Дистилляция до 360 °С, %	2,1	3,5
Плотность действительная, г/см ³	1,285	1,307
Зольность, %	0,2	0,13
Содержание серы, %	0,64	0,37
Содержание Na, %	0,023	0,016
Бенз(а)пирен, мг/г	6,8	10,4
* Каменноугольный пек был произведен из той же каменноугольной смолы, которая использовалась для производства компаундного пека.		

но была достаточно высокой для полномасштабного перехода на этот вид связующего. Поэтому было целесообразно провести экологическую оценку при использовании его в качестве связующего на подштыревой анодной массе (ПАМ), а основной анод при этом формировать из анодной массы на основе обычного каменноугольного пека.

Согласно результатам исследований [14] технологическая операция перестановки штырей — наиболее значимый источник канцерогенной опасности производства алюминия в электролизере Содерберга, вклад которого в атмосферные выбросы канцерогенных ПАУ составляет 60—80 %. Эти выбросы образуются при ускоренном коксовании ПАМ в лунке, при этом ее объем относительно всего анода составляет всего лишь 6 %.

Таким образом, используя нефтекаменноугольный пек только для ПАМ, предполагается значительно уменьшить выбросы канцерогенных ПАУ с анодов Содерберга без существенного повышения себестоимости алюминия.

Таблица 2

Результаты технологического опробования подштыревой анодной массы на компаундном пеке

Свойства обожженной анодной массы	Коллоидная ПАМ (связка 36 %)		ПАМ на каменноугольном пеке (связка 39 %)
	на компаундном пеке	на каменноугольном пеке	
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,31	1,37	1,31
Удельное электросопротивление, мкОм·м	103	68	86
Прочность на сжатие, МПа	14	25	20
Разрушаемость в СО ₂ , мг/(см ² ·ч)	25	15	22
Осыпаемость в СО ₂ , мг/(см ² ·ч)	2,3	2,0	1,7
Реакционная способность в воздухе, мг/(см ² ·ч)	99,5	115	125

Промышленные испытания компаундного пека

Во время транспортировки опытной партии компаундного пека к месту использования, хранения и термовыдержки были отмечены отсутствие его расслоения и высокая термостабильность. Произведенный нефтекаменноугольный пек был использован в ОАО «РУСАЛ Красноярск» для выпуска подштыревой анодной массы и перестановки токоподводящих штырей на действующем электролизере.

Одна секция пекоплавителя была заранее опорожнена и в ней была проведена термостабилизация опытной партии пека в течение 5 сут. Затем из него произвели анодную массу со следующим гранулометрическим составом кокса: фракция (-4+1 мм) — 32 %, (-1+0,212 мм) — 20 %, (-0,212 мм) — 48 % и содержанием связующего пека 36 %. Предварительно в лаборатории были приготовлены несколько опытных образцов ПАМ, определен оптимальный гранулометрический состав шихты, разработан регламент. Промышленный выпуск анодной массы был произведен по принципу «коллоидной массы» [15], т.е. с предварительной подготовкой гомогенной пылепечковой смеси в механоактиваторе, к которой в смесителе добавлялись крупные фракции коксовой шихты.

Физико-механические свойства обожженной подштыревой анодной массы представлены в табл. 2. Для сравнения там же приведены данные для «коллоидной» и обычной анодной массы на каменноугольном пеке. Анализ этих данных показывает, что ПАМ на компаундном пеке не уступает по качеству массе на каменноугольном пеке.

В течение нескольких месяцев на выбран-

ном электролизере 100 % штырей переставляли с использованием опытной подштыревой массы. Электролизер отработал с нормальным технологическим ходом. Форма рабочего пространства удовлетворительная, нарушений на аноде не зафиксировано. Технологическая обработка электролизера проводилась по графику. Отрицательного влияния на ведение технологии при использовании ПАМ на компаундном пеке не установлено. Сводные показатели работы опытного электролизера и «свидетеля» представлены в табл. 3.

В настоящее время опытный электролизер полностью подготовлен для проведения экологических замеров выбросов смолистых веществ и бенз(а)пирена.

Таблица 3

Показатели технологического хода опытного электролизера и «свидетеля»

Показатель	Электролизер	
	Опытный	«Свидетель»
Выход по току, %	90,3	89,0
Расход электроэнергии без учета ошиновки, кВт·ч/т	14632	15025
Перепад напряжения в аноде, мВ	609	631
Напряжение электролизера, В	4,439	4,501
Выход угольной пены, кг/т Al	50,8	58,4
Скорость сгорания анода, см/сут	1,74	1,72
Уровень коксопечковой композиции (КПК), см	33,2	33,6
Температура КПК, °С	145	144
Тактильно-визуальная оценка КПК, отн. ед.	2,98	3,01

Заключение

Разработанная в лабораторных условиях двухстадийная технология получения компаундного нефтекаменноугольного пека была опробована в промышленных условиях. Исходное сырье — тяжелый каталитический газойль и каменноугольная смола — смешивались в соотношении 40:60, приготовленная смесь дистиллировалась для получения мягкого пека, который затем подвергался окислению воздухом с образованием связующего пека, удовлетворяющего требованиям к производству анодов, но с пониженным содержанием бенз(а)пирена.

Опытную партию компаундного пека использовали для производства подштыревой анодной массы. Перестановка токоподводящих штырей на аноде Содерберга проходила в штатном режиме. Технологический ход электролизера нормальный, нарушений на аноде не зафиксировано.

Литература

1. *Boenigk W., Boltersdorf C., Kuhnt C., Stiegert J., Edwards L., Lubin M.* Pilot anode testing of alternative binder and CPC raw materials // *Light Metals*. 2015. P. 1033—1038.
2. *Wang Y., Chou S., Kim J., Liu H., Dou S.* Nanocomposites of silicon and carbon derived from coal tar pitch: Cheap anode materials for lithium-ion batteries with long cycle life and enhanced capacity // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93. P. 213—221.
3. *Petrova B., Tsyntsarski B., Budinova T.A., Petrov N., Velasco L.F., Ania C.O.* Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of *p*-nitrophenol and *m*-aminophenol // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 172. Iss. 1. P. 102—108.
4. *Alcañiz-Monge J., Marco-Lozar J.P., Lillo-Ródenas M.A.* CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch // *Fuel Process. Techn.* 2011. Vol. 92. Iss. 5. P. 915—919.
5. *He X., Li R., Qiu J., Xie K., Ling P., Yu M., Zhang X., Zheng M.* Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template // *Carbon*. 2012. Vol. 50. Iss. 13. P. 491—492.
6. *Acuna C., Marzin R., Oteyza M. de, Perruchoud R.C.* Petroleum pitch, a real alternative to coal tar pitch as binder material for anode production // *Light Metals*. 1997. P. 549—556.
7. *Mannweiler U., Perruchoud R., Marzin R.* Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in anodes by using petroleum pitch as binder material // *Light Metals*. 1997. P. 555.
8. *Pérez M., Granda M., García R., Santamaría R., Romero E., Menéndez R.* Pyrolysis behaviour of petroleum pitches prepared at different conditions // *J. Analyt. Appl. Pyrolys.* 2002. Vol. 63. No. 2. P. 223—239.
9. *Wombles R., Kiser M.* Developing Coal Tar/Petroleum Pitches // *Light Metals*. 2000. P. 537—541.
10. *Boenigk W., Gilmet G., Schnitzler D., Stiegert J., Sutton M.* Production of low PAH pitch for use in Soederberg Smelters // *Light Metals*. 2002. P. 519—524.
11. *McHenry E.R., Saver W.E.* Coal tar pitch blend having low polycyclic aromatic hydrocarbon content and method of making thereof: Pat. US 5746906 A. 1998.
12. *Хайрудинов И.П., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г.* Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. No. 1. С. 25—28.
13. *Andreikov E.I., Krasnikova O.V., Amosova I.S.* Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil // *Coke Chem.* 2010. Vol. 53. No. 8. P. 311—317.
14. *Анищиц А. Г., Куртеева Л.И., Цыганова С.И., Суздорф А.Р., Анищиц Н.Н., Морозов С.В.* Сравнительная оценка эмиссии канцерогенных веществ при использовании средне- и высокотемпературных пеков в производстве алюминия в электролизерах Содерберга // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. No. 9. С. 345.
15. *Frizorger V., Mann V., Chichuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskich I., Gilderbrandt E.* Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004—2010 (Pt. 2. Eco-Soderberg technology) // *Light Metals*. 2012. P. 749—753.

References

1. *Boenigk W., Boltersdorf C., Kuhnt C., Stiegert J., Edwards L., Lubin M.* Pilot anode testing of alternative binder and CPC raw materials. *Light Metals*. 2015. P. 1033—1038.
2. *Wang Y., Chou S., Kim J., Liu H., Dou S.* Nanocomposites of silicon and carbon derived from coal tar pitch: Cheap anode materials for lithium-ion batteries with long cycle life and enhanced capacity. *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93. P. 213—221.
3. *Petrova B., Tsyntsarski B., Budinova T.A., Petrov N., Velasco L.F., Ania C.O.* Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of *p*-nitrophenol and *m*-aminophenol. *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 172. Iss. 1. P. 102—108.

4. *Alcañiz-Monge J., Marco-Lozar J.P., Lillo-Ródenas M.A.* CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Process. Technol.* 2011. Vol. 92. Iss. 5. P. 915–919.
5. *He X., Li R., Qiu J., Xie K., Ling P., Yu M., Zhang X., Zheng M.* Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template. *Carbon.* 2012. Vol. 50. Iss. 13. P. 491–492.
6. *Acuna C., Marzin R., Oteyza M. de, Perruchoud R.C.* Petroleum pitch, a real alternative to coal tar pitch as binder material for anode production. *Light Metals.* 1997. P. 549–556.
7. *Mannweiler U., Perruchoud R., Marzin R.* Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in anodes by using petroleum pitch as binder material. *Light Metals.* 1997. P. 555.
8. *Pérez M., Granda M., García R., Santamaría R., Romero E., Menéndez R.* Pyrolysis behaviour of petroleum pitches prepared at different conditions. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2002. Vol. 63. No. 2. P. 223–239.
9. *Wombles R., Kiser M.* Developing Coal Tar Petroleum Pitches. *Light Metals.* 2000. P. 537–541.
10. *Boenigk W., Gilmet G., Schnitzler D., Stiegert J., Sutton M.* Production of low PAH pitch for use in Soderberg Smelters. *Light Metals.* 2002. P. 519–524.
11. *McHenry E.R., Saver W.E.* Coal tar pitch blend having low polycyclic aromatic hydrocarbon content and method of making thereof: Pat. US 5746906 A. 1998.
12. *Khairudinov I.R., Akhmetov M.M., Telyashev E.G.* Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva koksa i peka iz nefryanogo syr'ya [State and prospects of development of production of coke and pitch from petroleum feedstocks]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2006. Vol. L. No. 1. P. 25–28.
13. *Andreikov E.I., Krasnikova O.V., Amosova I.S.* Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil. *Coke Chem.* 2010. Vol. 53. No. 8. P. 311–317.
14. *Anshiits A.G., Kurteeva L.I., Tsyganova S.I., Suzdorf A.R., Anshiits N.N., Morozov S.V.* Sravnitel'naya otsenka emissii kantserogennykh veshchestv pri ispol'zovanii sredne- i vysokotemperaturnykh pekov v proizvodstve alyuminiya v elektrolizerakh Soderberga [Comparative evaluation of the emission of carcinogenic substances when using medium and low temperature pitches in the production of aluminum]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya.* 2001. No. 9. C. 345.
15. *Frizorger V., Mann V., Chichuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskich I., Gilderbrandt E.* Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004–2010 (Pt. 2. Eco-Soderberg technology). *Light Metals.* 2012. P. 749–753.