

УДК 669.2

## Аттестация стандартных образцов предприятия углеродных материалов, используемых при получении первичного алюминия

© А.В. Таскина, Н.В. Немчинова

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Российская Федерация

В статье приведены результаты разработки и аттестации стандартных образцов предприятия углеродных материалов, поступающих для получения первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов. Метрологическую аттестацию проводили посредством межлабораторных сличительных испытаний. На первом этапе было исследовано качество поступающего кокса пекового электродного, применяемого для производства анодной массы. Установлено, что показатели качества при определении массовой доли общей серы в коксе пековом электродном (согласно ГОСТ Р 8606-93) превышают нормативные значения из-за неоднородности материала.

*Ключевые слова:* производство алюминия, углеродные материалы, кокс пековый электродный, стандартные образцы предприятия, показатели качества, сера

## Certification of Reference Materials for Carbon Materials Used in the Production of Primary Aluminum

© Anna V. Taskina, Nina V. Nemchinova

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russian Federation

The article presents the results of the development and certification of standard samples of the enterprise carbon materials supplied for the production of primary aluminum by electrolysis of cryolite-alumina melts. Metrological certification was carried out through interlaboratory comparison tests. At the first stage, the quality of incoming pitch electrode coke used for the production of the anode mass was investigated. It was found that the quality indicators when determining the mass fraction of total sulfur in pitch coke electrode (according to GOST R 8606-93) exceed the standard values due to the heterogeneity of the material.

*Keywords:* aluminum production, carbon materials, electrode pitch coke, enterprise standard samples, quality indicators, sulfur

Традиционно в промышленном производстве алюминия применяют электролизеры с двумя типами анодного устройства: ванны с предварительно обожженными анодами (ОА) блоками и ванны с самообжигающимися анодами (СА). В настоящее время эксплуатируются ванны с верхним подводом тока [1]. Ванны с боковым подводом тока практически не эксплуатируются на заводах компании «РУСАЛ». Электродным материалом, из которого формируются самообжигающиеся аноды, является анодная масса (рис. 1 в), состоящая примерно на 70 % из электродного кокса (пекового или нефтяного) (рис. 1 а, б) и на 30 % из связующего, в качестве которого используется каменноугольный пек. Пек состоит в основном из ароматических углеводородов с конденсированными ядрами, некоторые из них являются канцерогенными веществами [2].

На показатели основных характеристик анодной массы (удельное электросопротивление, механическая прочность, коэффициент текучести и др.) влияют качественные показатели исходного сырья (кокса и пека).

Поступающий сырой нефтяной кокс – это твердый пористый продукт от темно-серого до черного цвета, полученный в результате коксования остатков переработки сырой нефти.

Он является химически стабильным и инертным и представляет собой сложную дисперсную систему, в которой дисперсная фаза состоит из кристаллических образований (кристаллитов) разных размеров и упорядоченности во взаимном расположении молекул и пор, а дисперсионная среда, заполняющая поры кристаллитов, – это непрерывная газообразная или жидкая фаза, из которой формируются адсорбционно-сольватные слои, или сольваток комплексы.



а



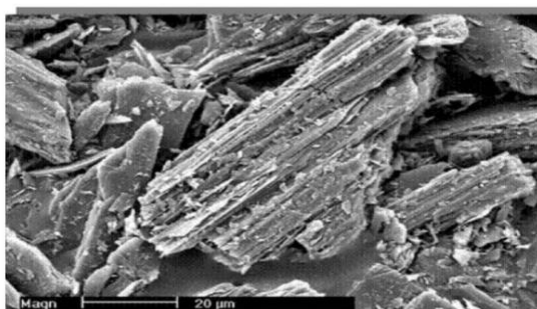
б



в

**Рис. 1. Сырьевые материалы для получения анодной массы:**  
а – кокс нефтяной прокаленный; б – кокс пековый; в – готовая анодная масса

Несмотря на неодинаковые условия получения, кристаллиты имеют близкие размеры и представляют собой пакеты из параллельных слоев (плоскостей). Размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей  $a = 2,4-3,3$ ; толщина пакетов  $c = 1,5-2,0$ ; межплоскостное расстояние  $d = 0,345-0,347$  (рис. 2) [3].



**Рис. 2. Кристаллиты нефтяного кокса**

Перед использованием кокс нефтяной обычно подвергают облагораживанию (прокаливанию) на нефтеперерабатывающих заводах сразу после получения или у потребителя. Цель прокалывания – удаление летучих веществ и частично гетероатомов (S, V), снижение удельного электрического сопротивления; при графитировании двумерные кристаллиты превращаются в кристаллические образования трехмерной упорядоченности и т. д. В общем виде стадии облагораживания сырого кокса можно представить следующей схемой:

→ кокс нефтяной (кристаллиты) → карбонизация (прокалывание при  $500-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), двумерное упорядочение структуры ( $1000-1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) → предкристаллизация (трансформация кристаллитов при  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше) → кристаллизация, или графитирование, трехмерное упорядочение структуры ( $2200-2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Основными показателями качества нефтяного кокса являются: минимальная зольность и отсутствие каталитических примесей, высокая стойкость к кислороду и  $\text{CO}_2$ , низкие пористость и удельное электросопротивление, механическая прочность, приемлемая для обработки, и хорошая микроструктура. Основным недостатком поступающего на производство сырого нефтяного кокса является большое содержание S: от 1,2 до 4,07 % масс. (табл. 1) [4].

Свойства сырых коксов

Показатели	Малосернистый кокс		Сернистый кокс		Высокосернистый кокс	
	> 25 мм	<25 мм	>25 мм	<25 мм	>25 мм	<25 мм
Выход, % фракций летучих веществ	41,5 8,7	58,5 10,2	35,7 6,8	64,3 9,3	45,0 6,8	55,0 7,2
Содержание, % масс.: S	0,52	0,53	1,2	1,37	4,0	4,07
зола	0,43	0,50	0,27	0,34	0,46	0,49
Механическая прочность, МПа	5,7	4,0	4,6	2,8	6,0	5,3

Перед вовлечением данного вида сырья в производство анодной массы его прокаливают и просушивают, так как содержание S в анодной массе в таком сырье не должно превышать 2,56 % (табл. 2)<sup>1</sup>.

Таблица 2

Требование к качеству нефтяных прокаленных коксов

Наименование показателя	Типичные значения параметра	Допустимые значения параметра
1. Массовая доля общей влаги, %, не более	0,3	0,5
2. Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,04–2,06	2,03–2,07
3. Массовая доля общей S, %, не более	1,5–2,56	3,0
4. Зольность, %, не более	0,3	0,6
5. Массовая доля, ppm, не более		
-железа	400	500
-кремния	400	800
-ванадия	300	600
-натрия	100	200
6. Массовая доля кусков размером более 6 мм, %	30	30
7. Массовая доля кусков размером менее 1 мм, %	20	20

Сырьем для производства анодной массы с содержанием S не более 0,40 % масс. является кокс пековый сырой, соответствующий требованиям ГОСТ 3213-91. Это твердый пористый продукт серого цвета, который получают коксованием высокотемпературного каменноугольного пека, представляющего собой высококипящие органические соединения (по химическому составу относится к ароматическим углеводородам).

Сущность процесса коксования состоит в том, что при замедленном росте температуры в динасовых камерных печах от 140–160 °С до 400–450 °С происходит отгонка легкокипящих углеводородов (смола и газы) и постепенное обогащение пека более плотными ароматическими соединениями, из которых и образуется кокс. Требование к качеству пековых коксов, используемых в производстве анодной массы, представлено в табл. 3<sup>2</sup>.

Многие предприятия алюминиевой промышленности самостоятельно производят анодную массу как из прокаленного нефтяного кокса, так и из кокса пекового. Полностью перейти на использование кокса нефтяного не представляется возможным. Во-первых, кокс пековый химически более чистое сырье с малым содержанием общей S. Во-вторых, поставка необходимого объема сырого нефтяного кокса для обеспечения производства на предприятии коммерчески невыгодна.

<sup>1</sup> ТР 445.03.01.01. Требование к качеству и входному контролю углеродного сырья, используемого при производстве анодной массы и товарного прокаленного кокса. Красноярск, 2017. 12 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 3213-91. Кокс пековый электродный. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. 6 с.

## Требование к пековым коксам

Наименование показателя	Типичные значения параметра	Норма для марки		
		КПЭ-1		КПЭ-2
		Высший сорт	Первый сорт	
1. Зольность, %, не более	0,3	0,25	0,30	0,30
2. Общая S, %, масс., не более	0,3–0,4	0,25	0,30	0,70
3. Общая влага, %, масс., не более	2,0	3,0	3,0	3,0
4. Выход летучих веществ, %, не более	0,55–0,8	0,8	0,8	0,8
5. Содержание, %, масс., не более		не регламентировано		
-железа	0,03–0,05	не регламентировано		
-кремния	0,03–0,05	не регламентировано		
-ванадия	0,0002–0,0005	не регламентировано		
-оксида натрия	0,01–0,03	0,06		

На крупных заводах компании «РУСАЛ» (ПАО «РУСАЛ Братск», ОАО «РУСАЛ Красноярск» (КрАЗ), ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» (НкАЗ), ПАО «РУСАЛ Братск» филиал в г. Шелехов (ИркАЗ), АО филиал «РУСАЛ Волгоград» (ВгАЗ) анодная масса изготавливается непосредственно в собственных цехах. Коксование пека и цементирование им твердого наполнителя составляют основу технологического процесса спекания анода. В этой связи качество электродного кокса, пека и термические условия его коксования играют в этом процессе очень важную роль.

На промышленных предприятиях контроль качества электродного кокса (пекового и нефтяного), а также пека каменноугольного осуществляется в лабораториях службы качества. Контроль качества сырья и материалов включает в себя регулярное использование аттестованных стандартных образцов или внутренний контроль качества с использованием стандартных образцов предприятия (СОП)<sup>3</sup>. Проблема обеспечения аккредитованных лабораторий аттестованными отраслевыми стандартными образцами (ОСО) СОП по определяемым показателям была выявлена при проведении входного контроля указанных материалов (табл. 4).

Как видно из данных табл. 3, для кокса пекового электродного отсутствуют стандартные образцы для контроля по выходу летучих веществ. Контроль содержания S в коксе пековом, аттестованном в лаборатории ГСО с содержанием S 1,34 % масс., не может быть использован в рабочем диапазоне измерений от 0,2 до 0,6 %. Следовательно, возникла необходимость в разработке СОП для проведения контроля указанных в табл. 1 показателей.

Последовательность работ при создании стандартного образца предприятия состоит из трёх этапов: начальная стадия, на которой разрабатывается техническое задание, этап установления метрологических характеристик, а также заключительный контроль и экспертиза технической документации на СОП.

При отсутствии в лаборатории ГСО ОСО кокса пекового электродного метрологическую аттестацию СОП необходимо проводить посредством межлабораторных сличительных испытаний (МСИ)<sup>4</sup>. При этом нужно разработать программу работ, в которой будут определены следующие этапы: разработка, исследования и аттестация методики выполнения измерений, а также сведения о сроках выполнения работ, участниках, требования к средствам и методикам измерений, порядок рассылки проб, форма представления результатов и др.

<sup>3</sup> ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2018. 17 с.

<sup>4</sup> РМГ 52-2002 ГСИ. Общие методические рекомендации по применению положений ГОСТ 8.315-97 при разработке и применении стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2004. 28 с.

Таблица 4

**Показатели кокса пекового электродного, кокса нефтяного прокалённого, диапазоны измерений и аттестованные образцы для контроля**

Продукт	Определяемый показатель	Рабочий диапазон измерений, %	Аттестованный образец	Аттестованное значение образца, %	Погрешность $\pm\Delta$ , %
Кокс пековый электродный	Зольность	0,10–0,50	СОП Кп 53-02	0,290	0,040
	Выход летучих	0,2–0,8	–		
	Содержание Na	0,004–0,148	ГСО* 723-87П	0,051	0,004
	Содержание S	0,2–0,6	ГСО 723-87П	1,34	0,01
Кокс нефтяной прокалённый	Зольность	0,15–0,6	СОП Кп 53-02	0,290	0,040
	Содержание Na	0,004–0,020	–		
	D истинная г/см <sup>3</sup>	2,04–2,12	ОСО 147-2-2014	2,071	0,006
	Содержание: Si Fe V Cr Mn	0,010–0,200 0,030–0,600 0,0002–0,1000 0,0003–0,0500 0,0005–0,0020	ГСО 10613-2015 СОП 469-1-2013 СОП КНП 01-2016	0,0502 0,095 0,0298 0,00101 0,00054	4,0 5,5 3,0 5,0 12
	S	1,0–3,5	ГСО 723-87П	1,34	0,01

\*ГСО – государственный стандартный образец

Для разработки программы по аттестации стандартного образца кокса пекового на определение выхода летучих веществ, зольности и содержания S были определены участники и направлены запросы на участие в проведении МСИ: БрАЗ, КрАЗ, ВгАЗ, САЗ, НкАЗ (табл. 5).

Таблица 5

**Методы определения качественных показателей кокса, применяемые на предприятиях**

Вид сырья	Качественные показатели	НД на методы анализа	Участники МСИ
Кокс пековый электродный	Зольность	ГОСТ 55661-2013 ГОСТ 3213-91	ИркАЗ, ВгАЗ, НкАЗ
	Содержание серы	ГОСТ 8606-93	ИркАЗ, ВгАЗ, БрАЗ, САЗ
	Выход летучих веществ	ГОСТ 55660-2013	ИркАЗ, ВгАЗ
Кокс нефтяной прокалённый	Зольность	ГОСТ 22692-77	ИркАЗ, ВгАЗ, НкАЗ, КрАЗ
	Массовая доля серы	ГОСТ 8606-93	ИркАЗ, ВгАЗ, БрАЗ, САЗ, КрАЗ
	Выход летучих веществ	ГОСТ 6382-91	ИркАЗ, ВгАЗ, КрАЗ

Как следует из данных табл. 5, не все предприятия могут принять участие в МСИ. Так, ОАО «РУСАЛ Красноярск» используют в производстве только нефтяной кокс, следовательно, не могут участвовать в определении зольности и выхода летучих веществ в коксе пековом.

Для метрологической аттестации СОП кокса пекового посредством МСИ необходимо отобрать такое количество исходного материала, чтобы из него можно было получить достаточное количество экземпляров стандартных образцов для обеспечения ими многих потребителей на протяжении определенного периода времени. Данная партия материала должна быть однородной по всем указанным в таблице 2 определяемым показателям<sup>5</sup>.

Подготовка партии материала весом 15 кг проводилась в 3 этапа. На первом этапе осуществлялось дробление материала весом 0,5 кг на щековой дробилке с размерностью измельчения до 3 мм. На втором этапе измельчение выполнялось на дисковой мельнице фирмы Fritch с размерностью 1 мм. Финальная стадия измельчения проводилась на вибрационно-инерционной мельнице фирмы Fritch с размерностью частиц до 0,063 мм. Наличие указанного оборудования не позволяет провести пробоподготовку всей массы образца одновременно, что может привести к неоднородности усредненной пробы по гранулометрическому составу.

Подготовленная партия материала стандартного образца направлялась в лабораторию для определения аттестованных значений качественных показателей.

Для метрологической аттестации стандартного образца на содержание S в коксе пековом электродным методом Эшка<sup>6</sup> было взято 30 навесок по 2 параллельных определения весом 1 г исследуемого материала.

Навеску кокса тщательно смешивали с 2,5 г смеси Эшка и помещали в платиновый тигель между нижним и верхним слоями смеси Эшка, соотношение которых 0,5 г и 1 г соответственно. Погрешность взвешивания составила  $\pm 0,1$  мг.

Тигли со смесью помещали в печь и нагревали до температуры ( $800 \pm 25$  °С). Данную температуру выдерживали до двух часов, затем тигли охлаждали. Таким образом, удалялись горючие массы, и сера переходила в сульфаты. Далее сульфаты экстрагировали раствором соляной кислоты. Для более эффективного растворения содержимое стакана нагревали и кипятили в течение 5 мин для удаления углекислого газа.

После экстракции раствор нагревали до закипания, а затем в течение 20 секунд при постоянном перемешивании добавляли холодный раствор хлорида бария таким образом, чтобы он попадал в центр горячего раствора. В течение 30 мин выдерживали раствор при температуре, которая близка к температуре кипения ( $\approx 100$  °С). После осаждения серы хлоридом бария раствор отфильтровывали.

Продолжительность процесса определения серы в одном образце по 2-м параллельным измерениям, а также в холостой и контрольной пробах составила 43,6 ч.

Содержание общей серы в пробе, % масс., вычисляли по формуле (1):

$$S = \frac{13.74(m_2 - m_3 + 0.03348\rho K_2SO_4)}{m_1} \quad (1)$$

Полученные результаты параллельных определений превышали значение 0,05 % абс. Следовательно, был сделан вывод о неоднородности отобранного материала.

Таким образом, рассмотрены основные проблемы, которые возникли при разработке и аттестации СОП кокса пекового электродного.

#### Библиографический список

1. Янко Э.А. Производство алюминия: пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевого производства. СПб.: Изд-во С.-Петербургского Университета, 2007. 305 с.
2. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999. 438 с.

<sup>5</sup> ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основное положение. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. 31 с.

<sup>6</sup> ГОСТ Р 8606-93. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 10 с.

3. Твердохлебова В.П., Храменко С.А. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал СФУ. Химия. 2010. Т. 4. С. 369–386.

4. Походенко Н.Т. Получение и обработка нефтяного кокса. М.: Химия, 1986. 313 с.

**Сведения об авторах / Information about the Authors**

**Таскина Анна Вячеславовна,**

магистрант,

Институт высоких технологий,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,

e-mail: anna.taskina@rusal.com

**Anna V. Taskina,**

Undergraduate,

Institute of High Technologies,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,

e-mail: anna.taskina@rusal.com

**Немчинова Нина Владимировна,**

доктор технических наук,

профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов,

Институт высоких технологий,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,

e-mail: ninavn@yandex.ru.

**Nina V. Nemchinova,**

Dr. Sci. (Technics),

Professor, Head of the Department of Non-Ferrous Metallurgy,

Institute of High Technologies,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,

e-mail: ninavn@yandex.ru.