

**ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ**

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТА**

**ҚАЗАҚСТАН ҒЫЛЫМЫ
МЕН ТЕХНИКАСЫ**

2001 ЖЫЛДАН БАСТАП ШЫҒАДЫ



**НАУКА И ТЕХНИКА
КАЗАХСТАНА**

ИЗДАЕТСЯ С 2001 ГОДА

ISSN 2788-8770

№ 2 (2021)

ПАВЛОДАР

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ТОРАЙГЫРОВ УНИВЕРСИТЕТ**
выходит 1 раз в квартал

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания
№ KZ51VPY00036165

выдано

Министерством информации и общественного развития
Республики Казахстан

Тематическая направленность

публикация научных исследований по широкому спектру проблем в области металлургии,
машиностроения, транспорта, строительства, химической и нефтегазовой инженерии,
производства продуктов питания

Подписной индекс – 76129

<https://doi.org/10.48081/FUTF8491>

Импакт-фактор РИНЦ – 0,344

Абишев Кайратолла Кайроллинович – к.т.н., профессор (главный редактор);
Касенов Асылбек Жумабекович – к.т.н., профессор (заместитель главного редактора);
Мусина Жанара Керейовна – к.т.н., профессор (ответственный секретарь);
Шокубаева Зауреш Жанатовна – технический редактор.

Члены редакционной коллегии:

Калиакпаров Алтай Гиндуллинович – д.т.н., профессор (Нур-Султан, Казахстан);
Клецель Марк Яковлевич – д.т.н., профессор (Павлодар, Казахстан);
Шеров Карибек Тагаевич – д.т.н., профессор (Караганда, Казахстан);
Богомоллов Алексей Витальевич - к.т.н., ассоц. профессор (Павлодар, Казахстан);
Кажыбаева Галия Тулеуевна - к.т.н., профессор (Павлодар, Казахстан);

Зарубежные члены редакционной коллегии:

Waigang Sun – профессор (Пекин, Китай);
Gabriele Comodi – PhD, профессор (Анкона, Италия);
Jianhui Zhao – профессор (Харбин, Китай);
Khamid Mahkamov – д.т.н., профессор (Ньюкасл, Великобритания);
Magin Laruerta – д.т.н., профессор (СьюДад Исаева КуралайСметкановна Реал, Испания);
Mareks Mezitis – д.т.н., профессор (Рига, Латвия);
Petr Bouchner – PhD, профессор (Прага, Чехия);
Ronny Berndtsson – профессор (Лунд, Швеция);
Барзов Александр Александрович – д.т.н., профессор (Москва, Россия);
Витвицкий Евгений Евгеньевич – д.т.н., профессор (Омск, Россия);
Иванчина Эмилия Дмитриевна – д.т.н., профессор (Томск, Россия);
Лазарев Владислав Евгеньевич – д.т.н., профессор (Челябинск, Россия);
Мягков, Леонид Львович – д.т.н., профессор (Москва, Россия);
Янюшкин Александр Сергеевич – д.т.н., профессор (Чебоксары, Россия);
Ребезов Максим Борисович – д.с/х.н., профессор (Москва, Россия).

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов
При использовании материалов журнала ссылка на журнал «Наука и техника Казахстана» обязательна

© Торайгыров университет

МРНТИ 61.51.37

<https://doi.org/10.48081/SGTJ5534>

С. Р. Масакбаева*, **Н. К. Жетубаева**, **Р. М. Несмеянова**,
С. Ю. Ковтарева

Торайгыров университет,
Республика Казахстан, г. Павлодар

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В НЕФТЯНОМ КОКСЕ

АО «Казахстанский электролизный завод» является первым и единственным в Казахстане производителем первичного алюминия высокой марки. В связи с ужесточающимися требованиями к качеству алюминия перед предприятием стоит задача по повышению его качества, при наименьших экономических затратах. Так повышенное содержание ванадия более 0,002 % приводит к изменению марок алюминия с А85, А8 на А7Э, А7, что в свою очередь снижает стоимость металла. При получении алюминия в условиях АО «КЭЗ» в анод из кокса поступает практически 90 % ванадия от его общего содержания в сырье. В данной статье рассматриваются основные способы очистки кокса от ванадия, т.к. он вреден для электролизного производства, поскольку его содержание в товарном алюминии свыше 200 ppm ограничивает его использование и снижает его марку. А также, более подробно рассмотрен метод очистки алюминия от ванадия с использованием добавки борсодержащих материалов (бура, борная кислота, лигатура Al-B) в электролизер через обожженные аноды.

Ключевые слова: очистка кокса, метод борирования, очистка от ванадия, первичный алюминий.

Введение

Одним из возможных путей повышения качества алюминия, является повышение требований к качеству сырья для производства анодов. Среди всех сырьевых материалов, необходимых для производства первичного алюминия, сырье для производства анодов отличается самым большим разбросом параметров свойств, определяющих качество. Некондиционные аноды существенно влияют на стоимость производства металла и выбросы парниковых газов [1].

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

СО₂, низкой пористостью и удельным электросопротивлением, механической прочностью, приемлемой для обработки, и хорошей микроструктурой [2].

В анод из кокса поступает практически 90% ванадия от его общего содержания [3].

На данный момент АО «Казахстанский электролизный завод» в своей производственной цепочке использует только 50% кокса ТОО «УПНК-ПВ» (отечественный завод по производству прокаленного нефтяного кокса). Это связано с тем, что в нем содержатся тяжелые металлы, в том числе и ванадий, что в дальнейшем оказывает влияние на сортность выпускаемого алюминия. К примеру, в коксе производства РФ содержание ванадия составляет 250–350 ppm, а в коксе ТОО «УПНК-ПВ» концентрация ванадия 750–800 ppm, что превышает допустимое содержание ванадия в 2–2,5 раза [4].

Таким образом в зависимости от использования того или иного кокса, максимальное поступление ванадия в ванну составит: 0,0018 кг (обычный кокс) и 0,0041 кг (кокс УПНК) в сутки. С анодами УПНК ванадия добавляется в ванну почти в 2,3 раза больше, чем при использовании обычных анодов [4].

Поэтому актуальной является задача по поиску путей очистке кокса, что позволит как снизить себестоимость алюминия, так и производить более высококачественный алюминий марок А7 и А8 [5].

Уже достаточно давно ведутся исследования в области удаления примесей ванадия из прокаленного кокса. На сегодняшний день не найдено удовлетворительного процесса универсального для исходного сырья различного состава, благодаря которому достигается хорошее извлечение ванадия без использования дорогостоящих реагентов и высокоспециализированного оборудования, поэтому разработка новых способов получения из нефтяного кокса и ванадия является актуальной.

В настоящее время существует только один эффективный способ выведения примесей тяжелых металлов из алюминия в процессе электролиза – введение в расплавы электролита и алюминия соединений бора. Этот процесс осуществляют по двум направлениям:

- через криолито-глиноземную корку, непосредственно в электролит;
- через расходоуемые обожженные аноды [6–8].

Опыт очистки алюминия с содержанием ванадия и более 200 ppm в мировой практике отсутствует. В этой связи требуется отработка режимов рафинирования при повышенном содержании тяжелых металлов в обожженных анодах, который предполагает введение в расплавы оксида бора (буру – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot (5-10) \text{H}_2\text{O}$ или борную кислоту H_3BO_3) непосредственно с загружаемым сырьем или через аноды.

Материалы и методы

Испытания проводились методом добавки борсодержащих соединений (борной кислоты H_3BO_3 или буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в электролизер через обожженные аноды, соблюдая следующие ограничения:

- количество ванадия в алюминии не должно превышать 200 ppm;
- количество бора в алюминии не должно превышать 200 ppm;
- количество бора в электролите не должно превышать 100 ppm.

Для этого в цепочку приготовления сухой коксовой шихты анодной массы в цехе по производству электродов был осуществлен демонтаж дозирующей установки борсодержащего сырья.

Готовые аноды с добавками бора устанавливались на 36 опытных электролизерах, а также для сравнения были выбраны 36 электролизеров–свидетелей.

В течение первого этапа испытаний дозирование бора в аноды в виде борной кислоты осуществлялось в количестве 3,5–3,7 кг на 1 тонну сухой шихты, что соответствует 0,36 мас. % H_3BO_3 , или около 400 ppm бора в готовом обожженном аноде (таблица 1). Такая дозировка бора в аноды обнаруживает позитивные изменения их эксплуатационных свойств.

Таблица 1 – Этапы снижения дозировки

Этап	Наименование анодов	Период испытании	Дозировка в шихту	В аноде, ppm
			кг H_3BO_3 на 1 т	
1 этап	УПНК Бор-3,5	11.12.2018-28.02.2019	3,5	400
2 этап	УПНК Бор-3,5	01.03.2019-09.04.2019	3,5	400
	УПНК Бор-1,75	10.04.2019-15.05.2019	1,75	200

Для определения качества первичного алюминия используется спектральный анализ [9, 10]. Регистрация спектра – фотографическая и фотоэлектрическая.

Результаты и обсуждение

В таблице 2 представлены средние показатели 2-х партий коксового анода УПНК с добавкой и без добавки бора.

Таблица 3 – Показатели анодных блоков

Аноды Производитель кокс	р _{каж.} , г/см ³	УЭС, мкОм·м	σ _{сжат} , МПа	σ _{сизгиб} , МПа	К*, нПм	Реакционная способность	
						Остаток в CO ₂ , %	Остаток в воздухе, %
Россия РФ	1,58	53,94	49,21	11,65	1,40	92,65	63,90
УПНК без бора	1,59	55,15	48,50	11,02	1,86	94,64	57,34
УПНК Бор_3,5	1,58	55,46	51,92	11,69	2,36	95,72	71,41
УПНК Бор_1,75	1,60	54,03	51,00	12,44	1,78	95,57	68,53

Как следует из представленных данных, при одинаковой плотности аноды с добавкой бора имеют большую электропроводимость и прочность, меньшую газопроницаемость и существенно более высокую устойчивость по отношению

к CO_2 и в условиях окисления на воздухе. В этой связи при эксплуатации анодов с добавками бора можно ожидать уменьшения расхода анодов.

Как видно из таблицы, микродобавки бора в обожженные аноды до 400 ppm ($3,5 \text{ кг H}_3\text{BO}_3$) повышают прочность и устойчивость к окислению воздухом и в токе CO_2 , но не оказывают существенного влияния на электропроводимость и плотность. Микродобавки бора до 200 ppm ($1,75 \text{ кг H}_3\text{BO}_3$) положительно влияют на механические и эксплуатационные свойства.

Также в таблице 4 приведены технологические показатели электролизеров, влияющие на экономическую эффективность экспериментальных исследований по снижению содержания ванадия при введении микродобавки бора в виде борной кислоты в обожженные аноды.

Таблица 4 – Технологические параметры электролизеров

Показатели	ед. изм	(доисп)	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель
Т эл	°С	952,6	953,9	953,1	951,7	952	952
V	%	0,0240	0,0200	0,0100	0,0060	0,0120	0,0140
Выход по току	%	92,77	92,86	92,87	92,97	92,99	93,01

По данным таблицы 4 можно сделать следующие выводы:

– использование бора привело к снижению содержания ванадия в алюминии с начальных 0,0240 % в начале испытаний, до 0,0140 %. Данное значение строго соответствует алюминию высшей марки А85;

– выход по току, соответствующий коэффициенту полезного действия, вырос с 92,77 % в начале испытаний и достиг 93,01 % в апреле, что дополнительно привело к извлечению более 200 т алюминия за 5 месяцев испытаний;

– температура электролизеров (Тэл) снизилась с 952,6 °С в начале испытаний, до 952 °С в апреле, что так же привело к значительному снижению расхода электроэнергии на разогрев и поддержание температуры в электролизерах.

Выводы

По итогам испытаний добавки борсодержащих соединений (борной кислоты H_3BO_3 или буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в электролизер через обожженные аноды определены следующие результаты:

– обожженные аноды, содержащие борную кислоту, могут снизить расход анодов, а также падения напряжения в подине на 30 мВ;

– введение микродобавок бора через обожженный анод позволяет оптимизировать показатели и снизить затраты на производство алюминия;

– при стандартном качестве алюминия технико-экономические показатели процесса электролиза на действующих электролизерах в перспективе могут быть повышены (выход по току, расход электроэнергии, снижение расходов

на материалы). Кроме того, данная технология может стать основой для проектирования электролизеров нового поколения с дренированным катодом.

Таким образом, можно сделать вывод, введение борсодержащих добавок в электролизер через обожженные аноды является эффективным и позволяет снизить содержание ванадия до целевого уровня.

Список использованных источников

1 **Валуев, Д. В., Гизатулин, Р. А.** Технологии переработки металлургических отходов [Текст] / Д. В. Валуев, Р. А. Гизатулин // Юргенский технологический институт. Томск: издательство Томского политехнического университета, 2012. – 196 с.

2 **Твердохлебов, В. П.** Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства [Текст] / В. П. Твердохлебов // Journal of Siberian Federal University, Chemistry. – 2010. – № 4. – С. 369–386

3 **Сюняев, З. И.** Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса [Текст]. – М. : Химия, 1973. – 295 с.

4 ТИ-КЭЗ-032 Технологическая инструкция производства алюминия-сырца АО «Казахстанский электролизный завод». [Текст] – Павлодар, 2013. – 13 с.

5 ГОСТ 11069–2001. Алюминий первичный. Марки. [Текст]. – М. : Стандартинформ, 2008. – 7 с.

6 Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса [Текст]: пат. 2647725/С1 Рос. Федерация : МПК С22В 34/22 (2006.01) – 6с.

7 Способ извлечения ванадия и никеля из кокса для деме­таллизации нефтяного сырья [Текст]: пат. 2685290/С1 Рос. Федерация : МПК С22В34/22 – 9 с.

8 Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса [Текст]: пат. 2033449 Рос. Федерация : МПК С22В 34/00 – 6 с.

9 ГОСТ 12697.1–77. Алюминий. Методы определения ванадия. [Текст] – М. : Стандартинформ, 2008. – 27 с.

10 ГОСТ 3221–85. Алюминий первичный. Методы спектрального анализа [Текст]. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 14 с.

References

1 **Valuev, D. V., Gizatulin, R. A.** Tekhnologii pererabotki metallurgicheskikh othodov [Tekst] / D. V. Valuev, R. A. Gizatulin [Technologies for the processing of metallurgical wastes [Text] / D. V. Valuev, R. A. Gizatulin]. – Yurgen Technological Institute. Tomsk: publishing house of the Tomsk Polytechnic University, 2012. – 196 p.

2 **Tverdohlebov, V. P.** Neftyanoj koks dlya alyuminievoj promyshlennosti. Tekhnologiya i svoystva [Tekst] / V. P. Tverdohlebov [Neftyanoj koks dlya alyuminievoj promyshlennosti. Tekhnologiya i svoystva [Tekst] / V. P. Tverdohlebov]. – Journal of Siberian Federal University, Chemistry. – 2010. – № 4. – P. 369–386

3 Syunyaev, Z. I. Proizvodstvo, oblagorazhivanie i primeneniye neflyanogo koksa [Tekst] [Sunyaev, Z. I. Production, upgrading and application of petroleum coke [Text]]. – М. : Chemistry, 1973. – 295 p.

4 TI-KEZ-032 Tekhnologicheskaya instrukciya proizvodstva alyuminiya-syrca AO «Kazhastanskij elektroliznyj zavod». [Tekst] [TI-KEZ-032 Technological instruction for the production of raw aluminum at Kazakhstan Electrolysis Plant JSC. [Text]] – Pavlodar, 2013. – 13 p.

5 GOST 11069–2001. Alyuminii pervichnii. Marki. [GOST 11069-2001. Primary aluminum. Grades]. – М. : Standartinform, 2008. – 7 p.

6 Sposob izvlecheniya vanadiya iz neflyanogo koksa [Tekst]: pat. 2647725/S1 Ros. Federaciya : MPK C22B 34/22 (2006.01) [Method for extracting vanadium from petroleum coke [Text]: Pat. 2647725/C1 Rus. Federation: IPC C22B 34/22 (2006.01)] – 6 p.

7 Sposob izvlecheniya vanadiya i nikelya iz koksa dlya demetallizacii neflyanogo syr'ya [Tekst]: pat. 2685290/C1 Ros. Federaciya : MPK C22B34/22 [Method for extracting vanadium and nickel from coke for demetallization of petroleum feedstock [Text]: Pat. 2685290 / C1 Rus. Federation: IPC C22B34 / 22] – 9 p.

8 Sposob izvlecheniya vanadiya iz neflyanogo koksa [Tekst]: pat. 2033449 Ros. Federaciya : MPK C22B 34/00 [Method for extracting vanadium from petroleum coke [Text]: Pat. 2033449 Rus. Federation: IPC C22B 34/00] – 6 p.

9 GOST 12697.1–77. Alyuminii. Metodi opredeleniya vanadiya. [GOST 12697.1–77. Aluminium. Methods for determination of vanadium] – М. : Standartinform, 2008. – 27 p.

10 GOST 3221–85. Alyuminii pervichnii. Metodi spektralnogo analiza. [GOST 3221–85. Primary aluminum. Methods of spectral analysis]. – М.: Publishing house of standards, 1985. – 14 p.

Материал поступил в редакцию 15.06.21.

***С. Р. Масакбаева¹, Н. К. Жетубаева², Р. М. Несмеянова³, С. Ю. Ковтарева⁴**

^{1,2,3,4}Торайғыров университеті,

Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.

Материал 15.06.21 баспаға түсті.

МҰНАЙ КОКСЫН ВАНАДИЙДЕН ТАЗАРТУ ЖОЛДАРЫ

АҚ «Қазақстан электролиз зауыты» – бұл жоғары сапалы алғашқы алюминий өндірісінің бірінші және жалғыз өндірушісі. Алюминий сапасына қойылатын қатаң талаптарға байланысты кәсіпорын алдында қойылатын міндет – оның сапасын ең аз экономикалық шығындармен жақсарту.. Осылайша, құрамында ванадийдің 0,002 %-дан астам жоғарылауы, алюминий маркаларының А85, А8-ден А7Е, А7-ге өзгеруіне әкеледі, бұл өз кезегінде металдың құнын төмендетеді. АҚ «ҚЭЗ» жағдайында алюминийді алған кезде ванадийдің шикізаттағы жалпы құрамынан 90 %-ы анодқа кокстан түседі. Бұл мақалада коксты ванадийден тазартудың негізгі әдістері көрсетілген, өйткені оның мөлшері тауарлық алюминий құрамында 200 ppm асатын болса,

алюминийдің қолданылуын шектейді және оның дәрежесін төмендетеді. Бұл мақалада пісірілген анодтар арқылы электролизерге құрамында бор бар материалдарды (боракс, бор қышқылы, Al-B лигатураны) қосу арқылы ванадийден алюминийді тазарту әдісі қарастырылған.

Кілтті сөздер: коксты тазарту, борлау әдісі, ванадийден тазарту, біріншілік алюминий

***S. R. Massakbayeva¹, N. K. Zhetubayeva², R. M. Nesmeyanova³, S. Y. Kovtareva⁴**

^{1,2,3,4}Toraighyrov University,

Republic of Kazakhstan, Pavlodar.

Material received on 115.06.21.

WAYS TO REDUCE VANADIUM IN PETROLEUM COKE

JSC «Kazakhstan Electrolysis Plant» is the first and only producer of high grade primary aluminum in Kazakhstan. In connection with the tightening requirements for the quality of aluminum, the enterprise faces the task of improving its quality at the lowest economic costs. Thus, an increased vanadium content of more than 0.002 % leads to a change in aluminum grades from A85, A8 to A7E, A7, which in turn reduces the cost of the metal. When aluminum is obtained under the conditions of JSC «KEZ», almost 90 % of vanadium from its total content in the raw material is supplied to the anode from coke. This article discusses the main methods for cleaning coke from vanadium, because it is harmful for electrolysis production, since vanadiums content in commercial aluminum over 200 ppm limits used and reduces its grade. And also, the method of purifying aluminum from vanadium using the addition of boron-containing materials (borax, boric acid, Al-B ligature) into the electrolyzer through baked anodes is considered in more detail.

Keywords: coke purification, boronation method, vanadium purification, primary aluminum.

Теруге 15.06.21 ж. жіберілді. Басуға 29.06.21 ж. қол қойылды.
Электрондық баспа
3,99 Мб RAM
Шартты баспа табағы 13,9. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.
Компьютерде беттеген З. С. Искакова
Корректор: А. Р. Омарова

Тапсырыс № 3809

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған
Торайғыров университеті
140008, Павлодар қ., Ломов көш., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы
Торайғыров университеті
140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.
67-36-69

e-mail: kereku@tou.edu.kz
nitk.tou.edu.kz