

Vpliv kakovosti katranske smole na fizikalne lastnosti anod

Influence of Quality of the Coal-tar Pitches on the Physical Anode Properties

V.Gontarev, J.Lamut, M.Pirnat, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani*
M.Purg, *TALUM, Kidričevo*

Na vzorcih predpečenih anod z različno vsebnostjo netopne faze α (QI - delci) v antracenu smo proučevali fizikalne in kemične lastnosti, kot so navidezna gostota, električna prevodnost, tlačna trdnost in karboksi-reaktivnost.

Ključne besede: netopni delci v quinolinu, vezna smola, vzorci predpečenih anod (pri proizvodnji aluminija), navidezna gostota

Physical and chemical properties, such as apparent density, electrical resistivity, compressive strength and carboxy-reactivity of the prebaked anode samples differing mainly in QI - amount in the binder pitches have been investigated.

Key words: QI - quinoline insolubles, binder pitch, prebaked anode samples, apparent density

1 Uvod

Zaradi velike količine ogljika ter odličnih veznih lastnosti so premoške smole zelo primerne kot vezni material pri izdelavi predpečenih anod za industrijo aluminija.

Za izdelavo visoko kvalitetnih smol je treba opraviti karbonizacijo premoga pri visokih temperaturah. Smole so kompleksne mešanice poliaromatskih in heterocikličnih molekul in jih običajno ločujemo glede na količino netopne faze α ali kratko QI (Quinoline Insoluble). Quinoline (C_9H_7N) je brezbarvna tekočina, ki se ne meša z vodo. Uporablja se kot topilo. Količina ostanka smole po raztapljanju v quinolinu je zelo dober pokazatelj kakovosti vezne smole. QI (ostanek po raztapljanju v quinolinu) je mešanica številnih delcev različnih lastnosti, ki imajo velik vpliv na električno prevodnost ter na ostale mehanske lastnosti.

2 Nastanek in vrste netopnega ostanka

Smola nastane pri procesu koksanja z destilacijo katranov. Med procesom destilacije nastanejo določeni trdni delci, ki so najpomembnejši sestavni deli smole. Te trdne delce določajo z zaporedno ekstrakcijo, pri čemer se uporabljajo različna organska topila.

Primarni QI-delci nastanejo pri termičnem razkroju in nepopolnem zgorevanju hlapnih sestavin med procesom koksanja. Označujejo jih tudi kot α_1 -frakcijo^{1,2}. So netopni v quinolinu. Njihova struktura je kroglasta. Velikost posameznih krogel je manjša od 2 mm, razmerje C/H pa je večje od 3.5.

Sekundarni QI se tvori s polimerizacijo aromatskih molekul v smoli pri povišanih temperaturah. Razmerje C/H je manjše od 3. Sekundarni delci nastajajo v tekoči fazi, pri čemer delujejo

primarni QI-delci kot katalizatorji in zvišujejo njihovo hitrost nastajanja. Sekundarni QI-delci so običajno večji od primarnih QI-delcev.

Preostali delci so sestavljeni iz koksa in zoglenelih delcev, ki so nastali pri izparevanju katrana. Ti delci so precej veliki in nepravilnih oblik.

Pepel je ostanek iz premoških surovin za proizvodnjo katrana.

Pri elektroliznem pridobivanju aluminija morajo imeti anode veliko gostoto in mehansko trdnost, majhno električno upornost ter nizko reaktivnost v CO_2 - atmosferi in zraku. Te lastnosti so odvisne od afinitete vezne smole glede na polnilni koks in njegove strukture po procesu pečenja. Majhna električna upornost in reaktivnost koksa vezne smole zahteva zgradbo tekočega tipa, medtem ko zahteva mehanska trdnost mozaično zgradbo. Te različne zahteve moramo uravnavati z optimirano količino QI (α - faze) v vezni smoli. Pri iskanju optimirane količine α - faze smo izdelali vzorce anod s 4 različnimi količinami α - faze v vezni smoli.

3 Eksperimentalno delo

EKSTRAKCIJA α - FAZE: Katranska smola se raztaplja pol ure v antracenskem olju (100 ml) pri temperaturi 250°C. Sledi filtriranje ter izpiranje s piridinom, nato pa še s toluenom. Piridin in toluen se segrejeta do temperature, ki je blizu njenega vrelišča. Ostane le še netopna α - faza (QI) v antracenu. Iz 1 g zatehte smo dobili okoli 8 % α - faze.

IZDELAVA VZORCEV: V naših anodnih vzorcih je bilo 15 % vezne smole. Količina netopne α - faze v vezni smoli anodnih vzorcev pa je bila 8, 10, 12.5 in 15.5 %.

Anodni vzorci so bili valjaste oblike. Stiskanje nepečenih vzorcev je potekalo na stiskalnici s silo 205 kN. Po stiskanju je sledilo 5 urno pečenje pri temperaturi 1100°C. Ciklus segrevanja na 1100°C je trajal 25 ur.

Na anodnih vzorcih z različno količino α - faze v vezni smoli smo proučevali realno in navidezno gostoto, porušno trdnost, karboksireaktivnost in specifično električno upornost.

REZULTATI PREISKAV: Na anodnih vzorcih z različno količino netopne α - faze v vezni smoli smo proučevali naslednje fizikalne in kemične parametre:

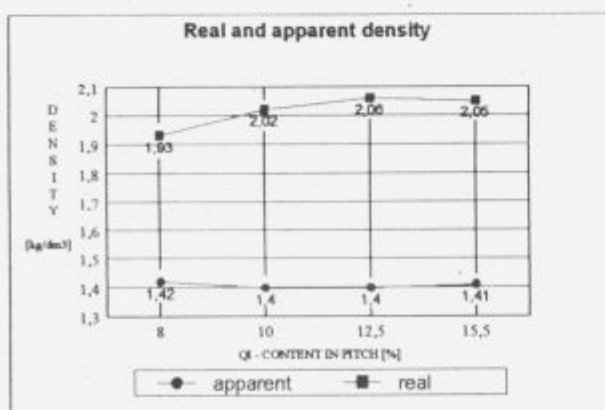
- realno in navidezno gostoto (slika 1)
- tlačno trdnost (slika 2)
- specifično električno upornost (slika 3)
- karboksi-reaktivnost in količino nastalega prahu po odgorevanju v CO₂-atmosferi (slika 4)
- nezgoreli ostanek po odgorevanju v CO₂ - atmosferi.

Realna gostota vzorcev je dosegla svoj maksimum pri okrog 12.5 % α -faze v vezni smoli. Navidezna gostota pečenih vzorcev pa je praktično neodvisna od količine α -faze (slika 1).

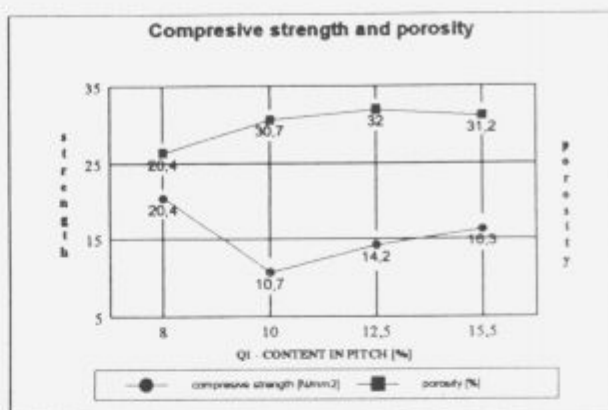
Tlačna trdnost pečenih vzorcev dosega svoj minimum pri 10 % α - faze (10.7 N/mm²), nato pa postopoma narašča do vrednosti 16.3 N/mm² pri 15.5 % α - faze v vezni smoli (slika 2). Poroznost vzorcev dosega svoj maksimum pri 12.5 % α -faze.

Specifična električna upornost $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ali $\mu\Omega\text{m}$ ima najvišjo vrednost pri 8 % (380) ter najmanjšo (134) pri 15.5 % α - faze v vezni smoli (slika 3).

Pri meritvah odgora v CO₂-atmosferi smo ugotovili veliko krhljivost vzorcev, ki so vsebovali 15.5 % netopne α -faze v vezni smoli. Najmanjši odger s CO₂ ter količina prahu je bila v območju od 10 do 12.5 % α - faze (slika 4). Količina nezgorelega ostanka je bila največja, kar potrjuje, da so v tem območju od 10 do 12.5 % α - faze optimalni pogoji (slika 5).

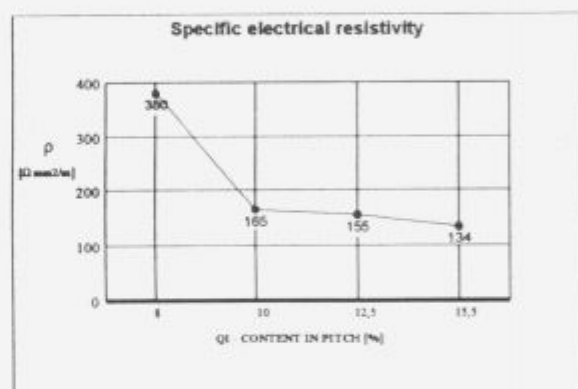


Slika 1. Realna in navidezna gostota vzorcev pečenih anod
Figure 1. Real and apparent density of the prebaked anode samples vs. QI - content in the binder pitch



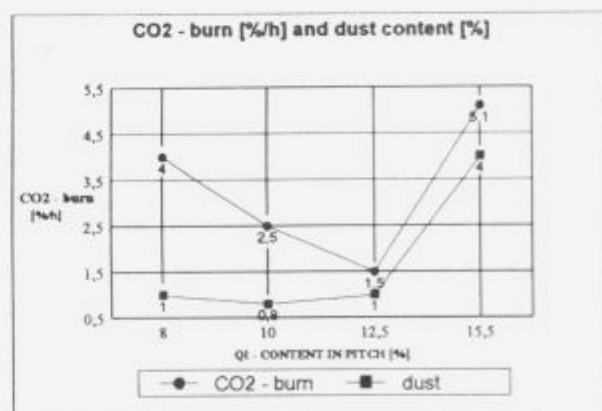
Slika 2. Tlačna trdnost in poroznost anodnih vzorcev z različno količino netopne α -faze v vezni smoli

Figure 2. Compressive strength and porosity vs. QI - content



Slika 3. Specifična električna upornost pečenih vzorcev

Figure 3. Specific electrical resistivity vs. QI - content



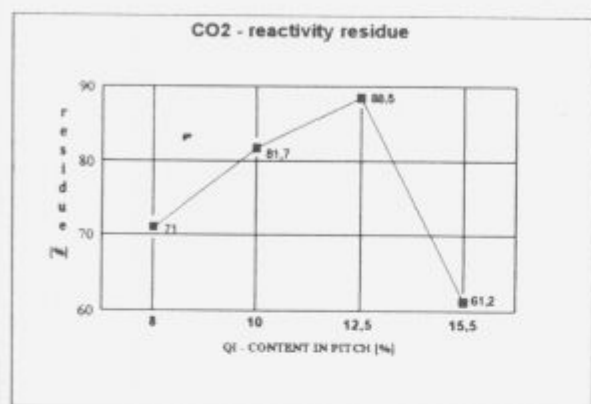
Slika 4. Odgor in količina prahu pri odgorevanju v CO₂-atmosferi v odvisnosti od količine α -netopne faze v vezni smoli

Figure 4. CO₂ - burn [%/h] and dust content [%] vs. QI - content

4 Diskusija rezultatov in zaključki

Raziskovali smo fizikalno kemične lastnosti pečenih ogljikovih anod (realno in navidezno gostoto, tlačno trdnost, specifično električno upornost, karboksi-reaktivnost ter količino prahu in

nezgorelega ostanka po odgorevanju v CO₂ - atmosferi). Količina vezne smole je bila 15 % in je bila enaka v vseh vzorcih. Rezultati raziskav so podani v slikah od 1 do 5.



Slika 5. Nezgoreli ostanek v odvisnosti od količine α -netopne faze v vezni smoli

Figure 5. CO₂ - reactivity residue vs. QI - content

Že s prostim očesom je bilo vidno, da so bile anode z 10 do 12.5 % netopne α - faze v vezni smoli najtrdnjše in niso bile krušljive že ob stisku s prsti.

Karboksi-reaktivnost, količina prahu in nezgorelega ostanka po žarenju v CO₂ - atmosferi dosegajo optimalne vrednosti pri 10 do 12.5 % α - faze v vezni smoli (sliki 4 in 5).

Naše optimalne vrednosti za količino prahu (od 0.8 do 1.0 %) odgovarjajo tudi vrednostim v literaturi¹⁻⁸, kjer navajajo količine, ki so okrog 2.1 % prahu². Večje količine prahu (od 5.1 do 5.5 %) pa nastopajo pri višjih količinah α - faze¹ v vezni smoli (od 12.5 do 14.9 %).

Ostanek po žarenju v CO₂-atmosferi (slika 5) je tudi v soglasju s tujo literaturo¹⁻⁷, kjer navajajo vrednosti od 75 do 90 %.

Navidezna gostota pečenih anodnih vzorcev (slika 1) je le nekoliko nižja^{1,2,6} in je skoraj neodvisna od količine netopne α - faze v vezni smoli. Literatura navaja vrednosti od 1.46 do 1.5 kg/dm³.

Poroznost naših vzorcev je velika (slika 2), kar je vzrok v premajhni količini vezne smole v anodnih vzorcih, ki naj bi bila vsaj 16 % - 29 %, poroznost^{1,3} odgovarja optimalnim količinam QI - faze v vezni smoli.

Vrednosti za tlačno trdnost in specifično električno upornost (sliki 2 in 3) odstopajo od literaturnih podatkov^{1,2,3}, kar si lahko spet razložimo s premajhno količino vezne smole v anodi⁸. Specifična električna upornost (slika 4) je reda velikosti od 61 do 85 $\mu\Omega\text{m}^{1,2,7}$.

Naše raziskave so potrdile vpliv veznega faktorja QI (α -faze) na anodne lastnosti. Optimalne količine α -faze v vezni smoli so okrog 9-10%, kar ustreza tudi literaturnim podat-

kom¹⁻⁷. Povečati je potrebno količino vezne smole v anodah na 16% tako, da se zmanjša poroznost in specifična električna prevodnost ter obenem poveča tlačno trdnost.

5 Literatura

- 1 BOENIGK, W. and NIEHOFF A. Influence of QI content on binder pitch performance. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 615-619, 1991, New York.
- 2 RHEDEY, P.J. Laboratory evaluation of a low quinoline insolubles coal-tar pitch as anode binder. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 605-608, 1990, New York.
- 3 ITSKOV, M.L., YANKO, E.A., DYBLIN, N.P. and DENISENKO, V.J. Influence of quinoline-insolubles content in electrode pitches on quality of aluminium cells carbon anodes. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 621-631, 1990, New York.
- 4 SAINT ROMAIN, J.L., LAGASSIE, P., BERTAU, R. and SOUFFREY, B. QI in coal tar characteristics. Part 1: Investigation of coke oven parameters acting on tar characteristics. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 591-595, 1990, New York.
- 5 SAINT ROMAIN, J.L. and LAGASSIE, P. QI in coal tars pitches. Part 2: Program developed by HGD to understand, to follow and to anticipate the coke oven tars evolution. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 597-603, 1990, New York.
- 6 JONES, S.S. and BART, E.F. The role of primary quinoline insolubles in pitch-coke bond formation in anode carbon. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 609-613, 1991, New York.
- 7 BELITSKUS, D.L. and HILL, W.W. Properties of bench scale anodes produced using binder pitches varying in primary and secondary QI contents. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 577-589, 1990, New York.
- 8 GONTAREV, V., KAISERSBERGER, B., BANKO, Z., ERCEGOVIĆ, I. and DEBELJAK, S. Študij anodnih procesov pri razvoju elektrolizne celice s predpečeno anodo. Poročilo Katedre za ekstraktivno metalurgijo, FNT, 1985, Univerza v Ljubljani.