

# Svojstva komponenti ugljične anode za proizvodnju aluminija

A. Rađenović

STRUČNI ČLANAK

**Kvaliteta ugljičnih elektroda-anoda ovisi o karakteristikama koksnog punila, katranske vezivne smole i anodnog ostatka koji su komponente zelene anodne mješavine. Naftni koks je prevladavajuća komponenta anode koja se primjenjuje u proizvodnji aluminija.**

**Prisutnost netopljivih tvari u katranskoj smoli ima znatan utjecaj na mikrostrukturu i ostala svojstva ugljične anode.**

**Prikazani su međusobna zavisnost fizikalno-kemijskih svojstava naftnog koksa, vezivne katranske smole i anodnog ostatka te njihov utjecaj na stabilnost anode. Diskutirana je povezanost svojstava i mikrostrukture komponenti anode i njezine kvalitete.**

*Ključne riječi:* naftni koks, katranska smola, anodni ostatak, ugljična anoda

## 1. UVOD

Aluminij se dobiva elektrolitičkom redukcijom taline glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Hall-Heroult postupkom. Aluminij-oksidi se reducira do aluminija ugljikom iz ugljičnih elektroda ako se otopi u rastaljenom kriolitu,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Najvažnije svojstvo kriolita je da zagrijavanjem prelazi u talinu, jednu od rijetkih koje otapaju oksid aluminija (talište je  $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ ) pri čemu se temperatura snižava na  $960\text{ }^\circ\text{C}$ .

Čelija za elektrolizu sastoji se od čeličnih limova obloženih izolacijskim materijalom i debelim grafitnim pločama (katoda) i ugljičnih elektroda-anoda uronjenih u talinu glinice i kriolita.<sup>14</sup> Ugljična elektroda-anoda u elektrolitičkoj čeliji za dobivanje aluminija ima ulogu vodiča kroz koji prolazi istosmjerna struja koja pomaže rastvaranju glinice. S obzirom da su po visini anode različite temperature, ona treba imati dobra mehanička svojstva kako ne bi dolazilo do pucanja i odvajanja pojedinih dijelova anode u kupku.

Komponente sirovine za proizvodnju anoda su naftni koks (60-70 mas.%), smola katrana kamenog ugljena - katranska smola (14-17 mas.%) i anodni ostatak (15-20 mas.%)

Budući da udio anode u cijeni aluminija iznosi i preko 20%, vrlo je važna kontrola i poboljšanje njezine kvalitete, a time i ispitivanje svojstava naftnog koksa čija svojstva znatno utječu na kvalitetu anode.

Kvaliteta i primjena naftnog koksa ovisi o svojstvima sirovine tj. nafte (npr. gustoća, sadržaj aromata, asfaltena, sumpora, metalnih sastojaka, ugljik po Conradsonu) i uvjeta procesa koksanja (temperatura, tlak, vrijeme, omjer recikliranja, vrsta procesa, kapacitet, oprema, vrste i omjeri sirovinskih komponenata itd.). Ovaj vrijedan produkt rafinerija ima svakim danom sve raznolikija područja primjene od kojih su najzastupljeniji crna i obojena metalurgija, kemijska industrija i strojarstvo.

Kalcinirani naftni koks, koji se dobiva karbonizacijom teških naftnih frakcija i naftnih ostataka, koristi se kao

punilo za proizvodnju ugljičnih anoda. Naftni koks treba imati optimalnu gustoću koja osigurava dovoljnu poroznost za interakciju s vezivom, dobru električnu vodljivost i odgovarajuću čvrstoću. Navedena svojstva su važna za osiguranje termičkih karakteristika i stabilnosti anode za vrijeme procesa elektrolize. Nizak sadržaj metalnih primjesa i sumpora u koksu su potrebni za nižu reaktivnost anode tj. manju potrošnju anodnog materijala te manje onečišćenje aluminija.<sup>4,5</sup> Ta svojstva ovise o procesu proizvodnje anoda kao i o sastavu i mikrostrukтури koksa.

Katranska smola nastaje kao ostatak pirolize kamenog ugljena i složena je smjesa ugljikovodičnih spojeva. Najčešće se primjenjuje kao vezivo pri proizvodnji elektroda u metalurgiji željeza i obojenih metala, ali može biti i komponenta ugljičnih vlakana, C-C kompozita i mazivo do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>9</sup> Katranska smola povezuje čestice koksa ulazeći u pore i popunjavajući šupljine između njih. Viskoznost, penetracijska sposobnost i kemijska reaktivnost definiraju dobra vezivna svojstva katranske smole.<sup>11</sup> Kemijski sastav katranske smole je izuzetno važan parametar kvalitete anode, a posebice udio aromatskih ugljikovodika koji pospješuju termičku polikondenzaciju pri čemu nastaju visokomolekulski spojevi u strukturi anodnog materijala. Najčešća metoda za karakterizaciju katranske smole je analiza grupnog sastava frakcija koja se temelji na razdjeljenju smole prema topljivosti njenih spojeva u organskom otapalima. Na temelju toga razlikuju se<sup>15</sup>:

$\alpha$ -frakcija smole ili konolin – netopljiva tvar (KNT) poznata u dva osnovna oblika:

$\alpha_1$ -frakcija ili primarna, koja nastaje krekiranjem isparljivih komponenti i njihovim izdvajanjem pri povišenim temperaturama u procesu destilacije kamenog ugljena;

$\alpha_2$ -frakcija ili sekundarna, koja nastaje polimerizacijom izvorno prisutnih  $\alpha_1$ -frakcija pri povišenim temperaturama.

$\beta$ -frakcija smole je razlika toluen – netopljive (TNT) i kinolin – netopljive tvari (KNT). Ta frakcija se neznatno mijenja do 460 °C, ali njen udio znatno raste iznad ove temperature, a naročito starenjem smole.

Anodni ostatak može biti sirovi i pečeni. Sirovi anodni ostatak nastaje odbacivanjem prve anodne mase dok se ne postigne odgovarajuća temperatura mase. U procesu elektrolize neizbježno se pojavljuje dio neutrošenih anoda, koje se povremeno zamjenjuju, kao pečeni anodni ostatak. On se može dobiti i oštećenjem pečenih anoda u transportu ili iz otpada. Nakon temeljitog čišćenja, oko 20% anodnog ostatka predstavlja reciklirani materijal čija svojstva utječu na kvalitetu gotovih anoda.<sup>3</sup>

Anode za proizvodnju aluminijske anode mogu biti ili pečene ili nepečene (Soederberg) elektrode. Pečene anode se proizvode toplinskom obradom na 1 150 °C i sadrže manje veziva. Za pripremu Soederberg anode upotrebljava se zelena smjesa koja sadrži 60-70 mas.% koks i 30-35 mas.% katranske smole, a "pečenje" se provodi u radnim uvjetima tj. tek kad dođe u ćeliju za elektrolizu.<sup>6</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom radu ispitana su fizikalno-kemijska svojstva naftnog koks kao punila, katranske smole kao veziva, anodnog ostatka i same ugljične elektrode – anode. Provedena su također ispitivanja mikrostrukture naftnog koks, anodnog ostatka i anode.

Kalcinirani naftni koks regular kvalitete dobiven je koksiranjem sirovine sastavljene od atmosferskog ostatka, pirolitičkog ostatka i dekantiranog ulja.

Uzorci su samljeveni do potrebne veličine zrna u električnom mlinu

### Određivanje sadržaja pepela

Za određivanje sadržaja pepela uzorci su najprije osušeni na 110 °C do konstantne mase. Nakon toga žareni su 1 sat na 500 °C, a zatim 2 sata na 750 °C te na 950 °C do konstantne mase pepela.

### Određivanje sadržaja metala i nemetala

Za analizu sadržaja metala uzorci pepela su prevedeni u otopinu metodom mokre oksidacije u autoklavu. Za oksidaciju je upotrijebljena koncentrirana HNO<sub>3</sub> u vremenu od 5 sati na 200 °C.

Sadržaj metala je određen metodama atomske apsorpcijske spektrometrije u alikvotnom dijelu pripremljenih otopina uz odgovarajuće slijepe probe.

Sadržaj sumpora i ugljika je određen spaljivanjem u struji kisika na Leco aparatu.

### Analiza uzoraka katranske smole

Sadržaj aromatskih i asfaltenskih spojeva je određen modificiranom metodom tekućinske kromatografije prema ASTM 2007-75.

Sadržaj  $\alpha$  frakcije u smoli određen je metodom po H. Marshu i suradnicima<sup>8</sup> koja se temelji na otapanju smole u toplom kinolinu (75 °C). Dobivena smjesa se filtrira, a neotopljeni dio ispire toluenom i acetonom odnosno benzenom i acetonom. Sadržaj  $\beta$  frakcije izračunat je iz

udjela tvari netopljive u toluenu ( $w_{TNT}$ ) i udjela tvari netopljive u kinolinu ( $w_{KNT}$ ) prema izrazu:  $w_{\beta} = (w_{TNT} - w_{KNT}) / (1 - w_{KNT})$ . Tvari netopljive u toluenu određuju se otapanjem 100 mg smole u 2 ml otapala na 200 °C. Nakon 24 sata slijedi centrifugiranje uzorka, nakon čega se otapalo dekantira, a postupak ponavlja dok otapalo ne postane neobojeno.

### Određivanje gustoće

Gustoća uzoraka je određena standardnom metodom ISO 3675.

### Određivanje mikrostrukture

Mikrostruktura uzoraka je određena optičkom mikroskopijom. Za analizu je upotrijebljen prethodno pripremljeni uzorak veličine 10 mm. Postupak pripreme sastojao se od brušenja i poliranja. Uzorak je brušen i poliran pod mlazom vode na uređaju za automatsku pripremu „Vector LC“ (proizvođač Buehler). Brušenje je provedeno brusnim papirom gradacije 600 a poliranje na platnu za poliranje Microcloth s vodenom otopinom glinice granulacije 0,3  $\mu$ m. Nakon poliranja uzorak je ispran vodom, zatim alkoholom i osušen u struji toplog zraka.

Ispitivanje mikrostrukture je provedeno na optičkom mikroskopu „Olympus GX 51“ s digitalnom kamerom DP 70. Mikrostruktura je promatrana pod polariziranim svjetlom.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanja su provedena na komponentama ugljične elektrode - anode namjenjene elektrolitičkom dobivanju aluminijske anode. S obzirom na činjenicu da je naftni koks dominantna komponenta anodne mase, njegova svojstva i mikrostruktura značajno doprinose kvaliteti pečenih anoda. Na prekomjerno trošenje anoda u obliku reaktivnosti prema O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> utječu prisutni metali i sumpor („čistoća“), struktura i poroznost anode.<sup>7</sup> Poznato je da veći sadržaj pepela odnosno metala, a posebice alkalijskih, u anodnoj masi doprinosi većoj reaktivnosti anoda. Metali (naročito natrij, vanadij i kobalt) djeluju katalitički na oksidaciju ugljika za vrijeme elektrolitičkog procesa. Prema rezultatima prikazanim u tablicama 1 i 2, najveći sadržaj pepela (0,41 mas.%) je u anodnom ostatku, a najmanji u katranskoj smoli (0,14 mas.%) što je razumljivo s obzirom na podrijetlo ovih komponenti anodne mase. Naime, anodni ostatak, koji se dobiva iz elektrolitičke ćelije, djelomično je prekriven glinicom i skrtnutom kupkom i u njima se nalazi dobar dio metalnih primjesa.

Ispitana katranska smola sadrži manje vanadija (18,2 mgkg<sup>-3</sup>), a više natrija (160,2 mgkg<sup>-3</sup>) i kalcija (140,1 mgkg<sup>-3</sup>). Na svojstva pečenih anoda posebno utječe natrij prisutan u smoli.<sup>1</sup> Povećani sadržaj natrija u katranskoj smoli utječe na bržu oksidaciju anoda na zraku, a ne utječe na gustoću i čvrstoću anoda. U proizvodnji anoda značajnu ulogu ima i reaktivnost smole jer je važno da se, za vrijeme pečenja anode, smola brzo pretvara iz vezivne tekućine u čvrstu ugljičnu fazu vezivnih „mostova“.<sup>2</sup>

Jedan od osnovnih kriterija koji određuju upotrebu katranske smole kao veziva u proizvodnji anoda je sadržaj  $\alpha$ -frakcije.<sup>13</sup> Ta frakcija ima utjecaj na karbonizacijske procese i strukturu proizvoda. Povećani udio  $\alpha_1$ -frakcije ukazuje na povećani sadržaj aromatskih spojeva i relativno nisku temperaturu mekšanja smole, što je potrebno za njena vezivna svojstva. Međutim, veći udio te frakcije smanjuje sposobnost vlaženja (obljepljivanja) i neka druga svojstva. Stoga se sadržaj  $\alpha_1$ -frakcije ograničava na 16%.<sup>8</sup> Povišenjem temperature nastaje sekundarna,  $\alpha_2$ -frakcija koja u procesu karbonizacije djeluje kao centar nukleacije te osigurava stvaranje dobro grafitizirajućeg sekundarnog ugljika nastalog karbonizacijom veziva. Prema dobivenim rezultatima (tablica 2) ispitana katranska smola ima zadovoljavajući sastav ovih frakcija ( $\alpha_1$ -frakcije = 8,8 mas.% ,  $\alpha_2$ -frakcija = 52,4 mas.%).

Mikrostruktura anode je povezana s njezinom potrošnjom za vrijeme elektrolize. Naftni koks, koji se upotrebljava kao punilo, doprinijet će manjoj reaktivnosti anode ako je njegova mikrostruktura sa središnjim rasporedom kristalita što doprinosi povećanju prave gustoće i kompaktnosti anode. Na slici 1 prikazana je mikrostruktura naftnog koksa dobivena snimanjem pod polariziranim svjetlom. Vidljiva je prisutnost oba elementa mikrostrukture, lamela i mozaika. Ipak, nešto je veća prisutnost sitno i srednje mozaičnih područja. Na slici 3 prikazana je mikrostruktura anode koja je slična mikrostrukтури naftnog koksa, ali je vidljiva povezanost punila i veziva u obliku lamelarnih elemenata. Vidljiva su mjesta na kojima su pore djelomično popunjene vezivnim smolnim koksom. Očekivano, mikrostruktura anodnog ostatka (slika 2) vrlo je slična mikrostrukтури anode.

$\beta$ -frakcija je važna za stvaranje mezofaze kao produkta polikondenzacijskih procesa koji su osnova za formiranje koksnog skeleta. Međutim, previše  $\beta$ -frakcije nije poželjno, jer je povezano s većim udjelom lamela koje neće dobro povezivati koksna zrna što će utjecati na njegovu povećanu reaktivnost i prebrzo trošenje anode.<sup>15</sup> Stoga se sadržaj  $\beta$ -frakcije ograničava na 35% pa prema tome ispitana katranska smola ima zadovoljavajući sadržaj ove frakcije.

Prema tome, da se predvidi kvaliteta anode na temelju svojstava pojedinih komponenti potrebno je analizirati svaku smjesu koja ulazi u proces proizvodnje.

Sumpor u koksu se nalazi u različitim udjelima i oblicima ovisno o vrsti sirovine za koksiranje i uvjetima koksiranja. Može biti termički stabilan i termički nestabilan. Pod utjecajem topline, posebice iznad 1 000 °C, dolazi do izdvajanja termički nestabilnog sumpora i povećanja poroznosti koksa.<sup>12</sup>

Veći sadržaj sumpora u koksu može dovesti do pojave „bubrenja“ anode. Koksevi koji „bubre“ su porozniji te skloniji oksidaciji, imaju manju gustoću i manju čvrstoću. Iz tablice 1 je vidljivo da analizirani uzorci komponenti anode imaju prihvatljive vrijednosti sadržaja sumpora (najviše 1,81 mas.%) što pretpostavlja

**Tablica 1. Rezultati ispitivanja svojstava naftnog koksa, anodnog ostatka i anode**

SVOJSTVO	NAFTNI KOKS	NAFTNI KOKS	ANODA
Prava gustoća, kgm <sup>-3</sup>	2 062	2 039	2 048
Ugljik, mas. %	88,5	90,2	91,2
Sumpor, mas. %	1,62	1,81	1,68
Pepeo, mas. %	0,24	0,41	0,29
Natrij, mgkg <sup>-1</sup>	58,2	111,3	84,1
Vanadij, mgkg <sup>-1</sup>	20,2	34,8	32,1

**Tablica 2. Svojstva katranske smole**

KATRANSKA SMOLA	
SADRŽAJ	
Gubitak mase, mas. %	21,2
Pepeo, mas. %	0,14
<b>Metali, mgkg<sup>-1</sup></b>	
Ca	140,1
Na	160,2
V	18,2
Sumpor, mas. %	0,43
Aromati, mas. %	91,2
Asfaltini, mas. %	1,3
<b>Frakcijski sastav, mas. %</b>	
$\alpha_1$ - frakcija	8,8
$\alpha_2$ - frakcija (450 °C)	52,4
$\beta$ - frakcija	28,1

da utjecaj temperature za vrijeme pečenja anode i elektrolitičkog procesa ne bi izazvao značajnije promjene uslijed efekta „bubrenja“. Neki metali (npr. vanadij, nikal), ukoliko su istovremeno prisutni sa sumporom, katalitički djeluju na termičku polikondenzaciju smola što rezultira nastankom veće količine  $\beta$ -frakcije.<sup>10</sup>

#### 4. ZAKLJUČAK

Osim fizikalno-kemijskih svojstava naftnog koksa kao dominantne komponente, za proizvodnju kvalitetne ugljične elektrode-anode, potrebno je poznavanje mikrostrukture koksa te posebice sadržaja sumpora i metala. Dobiveni rezultati su pokazali da, ukoliko koks ne sadrži previše natrija i vanadija i termički nestabilnog sumpora, a ima odgovarajući udio lamela u mikrostrukтури, pečenjem anodne mase može se postići dobra povezanost koksa s vezivnom smolom. Anode proizvedene iz takvih komponenti bit će manje reaktivne prema CO<sub>2</sub> te će se manje trošiti za vrijeme elektrolitičkog procesa.

Rezultati ispitivanja grupnog sastava frakcija, na bazi topljivosti u organskim otapalima, ukazuju na zadovoljavajuću kvalitetu ispitane vezivne smole. Nizak sadržaj sumpora i metala (kalcij, vanadij, a naročito natrij) doprinose dobrim karakteristikama ispitane

katranske smole. To potvrđuju i udjeli  $\alpha$  i  $\beta$  frakcija koji utječu na kemijske i strukturne promjene vezivne smole pri povišenim temperaturama.

Prilikom pripreme zelene anodne mase potrebno je brižljivo očistiti anodni ostatak jer u protivnom on doprinosi povećanom udjelu nečistoća (pepeo, metali) u pečenoj anodi.

Povezanost svojstava i mikrostrukture komponenti ugljične anode i njezine kvalitete su složeni i zahtijevaju kontinuirano praćenje u uvjetima primjene.



Autor:

**Ankica Rađenović**, Dr. sc., red. prof., Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 SISAK

---

UDK : 665.777.43 : 54.02/.04 : 662.7-035.68

665.777.43    naftni koks, elektroda  
54.02/.04    strukture, fizičko-kemijska svojstva  
662.7-035.68    katranska smola