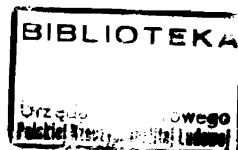


BOK 3/08



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44204

Elektrokemisk A/S

Oslo, Norwegia

Kl. ~~40 C, 6/04~~
12h, 2

Sposób zmniejszania mikroporowatości w koksie powstałym ze spoiwa podczas wypalania elektrod węglowych

Patent trwa od dnia 2 lutego 1960 r.

Pierwszeństwo: 23 lutego 1959 r. (Norwegia).

Podczas pracy elektrod węglowych w piecach elektrycznych do wytwarzaniu aluminium sposobem elektrolizy stopionego tlenku znane jest zjawisko, że elektroda „kopci”, w niekorzystnych warunkach roboczych. Wskutek tego drobne cząsteczki węgla stopniowo odpadają z anody, są splukiwane z jej spodniej powierzchni i pływają w stopionej kąpieli. Na skutek tego kąpiel zostaje zanieczyszczona i sadze muszą być od czasu do czasu zbierane. Część wartościowych związków fluoru jej wówczas usuwana. Związki te stanowią jeden z główniejszych składników kąpieli elektrolitycznej i na skutek tego powstają poważne straty ekonomiczne. Ponadto kopcenie zakłóca ruch pieca i wpływa na zwiększenie zużycia pasty elektrody, co również powoduje duże straty ekonomiczne. A zatem ważną sprawą jest wytwarzanie takich elektrod, przy użyciu któ-

rych kopcenie zostaje wyeliminowane lub zmniejszone do minimum.

Gdy stosuje się surowce zwykłego gatunku, to zakłócającego tworzenia sadzy daje się uniknąć w sprzyjających warunkach pracy pieca. Niemniej jednak duże znaczenie ma uniknięcie kopcenia również w niesprzyjających warunkach pracy pieca tak, iż baczna uwagę zwrócono na to zagadnienie.

Pasta na elektrody węglowe składa się z tzw. suchej substancji, na przykład z koksu naftowego, koksu pakowego lub z innego rodzaju koksu albo materiału podobnego, o małej zawartości popiołu, który jest kalcynowany, mielony i przesiewany w celu uzyskania odpowiedniej ziarnistości. Sucha substancja zostaje następnie zmieszana ze spoiwem, przeważnie zawierającym pak. Elektrody te tzw. elektrody Söderberga są następnie wypalane

w samym piecu elektrolitycznym za pomocą przepuszczania prądu i ciepła z pieca, natomiast wstępnie wypalane elektrody są przygotowywane w osobnych piecach do wypalania. Podczas wypalania spoiwo koksuje się i na skutek tego poszczególne ziarna suchej substancji zostają wzajemnie powiązane tak, iż uzyskuje się twarde elektrody.

Należy przypuszczać, że opisane powyżej kopcenie jest spowodowane selekcyjnym zużyciem się elektrody, gdy koks powstały ze spoiwa jest zużywany szybciej niż koks z suchej substancji. A zatem gdy zużywanie koksu powstałego ze spoiwa dokoła poszczególnego ziarna suchej substancji osiągnie pewną głębokość, zależną od wielkości tego ziarna, to ziarno oddzieli się od elektrody i zostanie wypłukane do stopniowej kąpieli, wytwarzając wspomniane zjawisko „kopcenia”.

Zbadano dokładnie zestaw „przesiewów” i paku, gdzie przesiewy są tą częścią suchej substancji, która została zmielona w młynie kulowym. Struktura zestawów kokсового przesiewu i paku, które były użyte do wytwarzania spoiwa w elektrodzie, była gruntownie badana, w celu określenia tzw. „mikroporowatości”, która oznacza % porów o średnicy od 0,005 do 10 mikronów w stosunku do całej substancji.

Mikroporowatość była określana w próbnych elektrodach, wytwarzanych z kalcynowanej suchej substancji mielonej do ziarnistości 80% według sita o 200 oczkach (norma St. Zj. na sita) i zmieszanej ze spoiwem. Próbną elektrodą jest następnie koksowana przy temperaturze 950°C przez 20 godzin przy stosowaniu pewnego nacisku. Następnie gęstość elektrody jest mierzona w nafcie i rtęci. Doświadczenia wykazały, że przy takim pomiarze określana zostaje tylko porowatość koksu powstałego ze spoiwa, ponieważ pory koksu z suchej substancji są bądź zapełnione koksem ze spoiwa bądź są zakryte. Rzeczywista mikroporowatość koksu spoiwa jest obliczana z pomierzonej wartości gęstości i ilości koksu spoiwa w mieszaninie. Mikroporowatość jest podawana jako % porów w stosunku do sumy objętości koksu ze spoiwami i porów. Zazwyczaj mikroporowatość koksu ze spoiwa zawiera się w granicach 40 — 60%.

Im wyższa jest mikroporowatość, tym większą będzie specyficzna powierzchnia koksu powstałego ze spoiwa. Ponieważ koks ze spoiwa

również znajduje się w dużo cieńszej warstwie niż koks z suchej substancji, więc koks ze spoiwa będzie zużywany szybciej niż ziarna suchej substancji, wskutek czego będzie usuwane ich umocowanie w elektrodzie i będą one wymywane przez kąpiel, jak to opisano powyżej.

W czasie badań zjawiska kopcenia stwierdzono, że to zjawisko jest związane z mikroporowatością skoksowanego spoiwa, ponieważ selekcyjne zużywanie koksu ze spoiwa wzrasta wraz z mikroporowatością.

Stwierdzono, że mikroporowatość koksu ze spoiwa może być zmniejszona, jeżeli spoiwo zostanie zmieszane z drobno zmieloną, kalcynowaną lub tylko częściowo kalcynowaną materią węglistą o zawartości co najmniej 2% składników lotnych. Jako przykład można wspomnieć, że mikroporowatość koksu ze spoiwa w wypalonych elektrodach maleje z 58% do 35% na skutek dodania 20% wagowo surowego, drobno zmielonego koksu naftowego z zawartością 12% składników lotnych i o maksymalnej wielkości ziarn wynoszącej 20 mikronów, przy czym udział procentowy odnosi się do całej ilości przesiewu.

Wielkości ziarn niekalcynowanego materiału węglowego mogą być dobierane w dość szerokich granicach bez wywoływania żadnego zmniejszenia korzystnego wpływu na mikroporowatość koksu ze spoiwa. Niemniej jednak wielkość ziarn powinna być mniejsza od 1 mm.

Te same wyniki uzyskuje się niezależnie od tego, czy węglisty materiał zostaje mieszany ze spoiwem zanim ono zostanie zmieszane z suchą substancją, czy jest dodawany do mieszaniny wraz z suchą substancją i spoiwem albo jest mielony razem z suchą substancją przed dodaniem spoiwa. Część przesiewu suchej substancji może także być zastąpiony przez niekalcynowany materiał węglisty. Dobre wyniki uzyskano z zastąpieniem nawet 75% wspomnianego przesiewu. Optymalny zakres wynosi tu około 10 — 50% zamiiany.

Poza surowym koksem naftowym, który zawiera 5 — 30% składników lotnych, zależnie od sposobu wytwarzania, można również stosować drobno zmieloną koks pakowowy z podobną zawartością składników lotnych i tzw. super koks, który jest wytwarzany z flotacyjnego węgla i zawiera 10 — 20% składników lotnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zmniejszania mikroporowatości w koksie powstałym ze spoiwa podczas wypalania elektrod węglowych, znamieny tym, że przed wypalaniem do pasty na elektrodę dodaje się drobno zmielonego materiału węglowego o małym stopniu kalcynowania, zawierającego co najmniej 2% składników lotnych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że materiał węglowy jest dodawany do ciekłego spoiwa przed jego zmieszaniem z suchą substancją.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że materiał węglowy jest dodawany do mieszalnika razem ze spoiwem i suchą substancją.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że materiał węglowy jest mielony razem z drobną frakcją suchej substancji przed dodaniem spoiwa.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że

drobna frakcja suchej substancji jest całkowicie lub częściowo zastąpiona przez drobno zmielony niekalcynowany materiał węglowy.

6. Sposób według zastrz. 1 i 5, znamieny tym, że maksymalnie 75%, a najkorzystniej od 10 do 50% drobnej frakcji zostaje zastąpione przez drobno zmielony niekalcynowany materiał węglowy.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że materiał węglowy jest mielony do otrzymania wielkości ziarna wynoszącej najwyżej 1 mm.
8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako materiał węglowy stosuje się drobno zmielony niekalcynowany koks naftowy, nisko kalcynowany koks pakowy i (lub) tzw. super koks.

E l e k t r o k e m i s k A/S

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy