

Utjecaj sastava i strukture na kvalitetu katranske smole

KUI 23/2005
Prispjelo 15. listopada 2004.
Prihvaćeno 29. ožujka 2005.

A. Rađenović i M. Legin-Kolar

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Hrvatska

Kemijski sastav katranske smole vrlo je složen, pa za uporabna svojstva nije dovoljno samo poznavanje sastava već i međudjelovanja brojnih spojeva, što se očituje njihovom različitom topljivošću u pogodnim otapalima (kinolin, toluen, benzen, aceton). U radu je ispitan grupni sastav dviju različitih katranskih smola koji je određen prema topljivosti njezinih spojeva u organskim otapalima (tzv. α i β frakcije). Za smolu A, u odnosu na smolu B, utvrđeno je da posjeduje više kinolinskih netopljivih tvari odnosno α_1 frakcije (7,1 %) i α_2 frakcije (30,1 %) te β frakcije (30,3 %), što je još uvijek u dopuštenim granicama. Oba ispitana uzorka smole karakterizira relativno nizak udjel pepela i metalnih mikrosastojaka (Na, Ca, V). Veći udjel sumpora u uzorku B (0,71 %) može biti ograničenje pri daljnjoj uporabi te smole premda se on obradom na visokim temperaturama djelomično ukloni.

Prema dobivenim rezultatima ispitane katranske smole, a osobito uzorak A, mogu se rabiti kao komponente sirovine za proizvodnju visokovrijednih ugljičnih materijala.

Ključne riječi: *Katranska smola, primarna karbonizacija, α i β frakcije, metali, sumpor*

Uvod

Katranska smola najčešće služi kao sirovina za proizvodnju elektroda u industriji aluminija i čelika, a također je i važna sirovina za dobivanje i drugih ugljičnih materijala kao što su npr. ugljična vlakna ili kompoziti.¹ Svojstva tih materijala ovise o značajkama i mehanizmima polagane pretvorbe smole u konačni produkt čime im se povećava čvrstoća i žilavost.

Za određivanje uporabne vrijednosti smole kao sirovine za ugljične materijale, pored osnovnih fizikalno-kemijskih parametara, potrebno je poznavati njezina reološka svojstva tijekom toplinske obrade. Od posebne važnosti su promjene do kojih dolazi za vrijeme primarne karbonizacije pri čemu se stvara i raste mezofaza kao i one do kojih dolazi tijekom naknadne obrade ili uporabe ugljičnih materijala.² Važne karakteristike koje utječu na čvrstoću i trošenje ugljičnih materijala su viskoznost, penetracijska sposobnost smole, kompatibilnost s punilom i njezina kemijska reaktivnost. Kemijski sastav, a osobito udjel aromatskih ugljikovodika, bitno utječu na ponašanje smola tijekom toplinske obrade. Veći udjel aromatskih spojeva pospješuje procese polikondenzacije za razliku od alifatskih spojeva koji se lako razgrađuju pod utjecajem topline, što dovodi do većeg gubitka odnosno manje iskoristivosti sirovine za proizvodnju ugljičnih materijala.³

Makromolekulski spojevi nastali tijekom toplinske obrade ugljičnih materijala daju osnovne strukturne jedinice (OSJ). Ovisno o sastavu početnog materijala, one su zasićene aromatskim CH skupinama (tzv. koronenski kostur), ali i alifatskim bočnim lancima. Istodobno, male molekule (uglavnom alifatske) daju minimalnu viskoznost mediju uz maksi-

malnu pokretljivost OSJ i izdvajanje lakših ugljikovodika. OSJ se koncentriraju i paralelno orijentiraju dajući morfološku građu izotropnih područja u anizotropnoj osnovi. Najveću koncentraciju alifatskih ugljikovodika prati sniženje viskoznosti (γ smole topljive u toluenu) kada OSJ sadrže maksimum bočnih lanaca. Kako karbonizacija napreduje, OSJ gube dio alifatskih ugljikovodika (β frakcija topljiva u kinolinu, a netopljiva u toluenu). Primarna karbonizacija je završena kada nestanu alifatski, a koncentracija aromatskih ugljikovodika postane maksimalna (α frakcija netopljiva u kinolinu). Razlikuju se dvije temeljne vrste u kinolinu netopljivih tvari (KNT) ili α frakcija.⁴ Primarna (α_1) frakcija nastaje kreiranjem isparljivih komponenata, a i njihovim izdvajanjem pri povišenim temperaturama u procesu destilacije katrana kamenog ugljena. Sekundarna (α_2) frakcija nastaje polimerizacijom izvorno postojećih frakcija pri povišenim temperaturama.

Budući da γ frakcija čini niskomolekulske spojeve u smoli, manje je važna s obzirom na njihovu uporabnu vrijednost.

Na osnovi topljivosti smole u organskim otapalima kinolinu, toluenu, benzenu, acetonu ili piridinu određuje se grupni sastav frakcija (α , β i γ frakcije).

Kvalitetu ugljičnih materijala umanjuje prisutnost primjesa u sastavu smola. Što je veći udjel metalnih primjesa (posebno alkalijskih metala, kalcija, željeza, kobalta, vanadija) te osobito sumpora, to je veća mogućnost njihove oksidacije osobito pri visokim temperaturama (3000 °C) na kojima se proizvode ti materijali.^{5,6} Veći udjel sumpora je nepoželjan jer uzrokuje makroskopsku ekspanziju zrna i time narušava strukturu ugljičnih proizvoda tzv. "puffing" (engl.).

Eksperimentalni dio

U uzorcima dviju katranskih smola, čije su osnovne karakteristike prikazane u tablici 1, određen je gubitak mase, maseni udjel pepela, sumpora, metala (natrija, kalcija, vanadija) i sadržaj α i β frakcija.

Priprema i obrada uzorka

Reprezentativni uzorci smola su osušeni, samljeveni u električnom mlinu "RETECH" – RMO i prosijani na veličinu čestica 200 μm . Za daljnju analizu uzorci smola su osušeni na zraku i uporabljeni u roku od 24 sata. Karbonizacija uzorka je provedena u visokotemperaturnoj peći ASTRO-1000-3060 FP s bor-grafitnim termoparom u atmosferi dušika. Toplinska obrada uzorka provedena je u čeličnoj posudi s poklopcem i odvodom za isparljive tvari. Brzina temperaturne promjene (10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$), vrijeme (5 sati) i temperatura zagrijavanja (420 i 450 $^{\circ}\text{C}$) programirani su temperaturnim programatorom "THETA" s 12 grijaćih brzina.

Uzorci su prevedeni u pepeo žarenjem na 900 $^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase. Za analizu sadržaja metala uzorci pepela su raščinjani metodom mokre oksidacije u autoklavu PARR 4748 firme Hans Kührner, Njemačka. Za raščinjavanje uzorka uporabljena je koncentrirana HNO_3 u trajanju od 5 sati pri 200 $^{\circ}\text{C}$.

Analiza uzorka

Maseni udjel vanadija je određen metodom atomske apsorpcijske spektrometrije na spektrometru "Perkin Elmer" M-54 Coleman. Za određivanje natrija i kalcija primijenjen je plameni fotometar "Evans", Corning-EEL, sa smjesom propan-butan plina i zraka. Udjel sumpora određen je spektrometrom "Philips" – PW 1410 uz uporabu rodijeve anode.

Udjel aromatskih i asfaltenskih spojeva određen je modifikiranom metodom tekućinske kromatografije prema ASTM 2007-75.

Udjel α frakcije u smoli određen je standardnom ASTM metodom D 3218-66 koja se temelji na otapanju smole u toplom kinolinu (75 $^{\circ}\text{C}$). Dobivena smjesa se filtrira, a netopljeni dio ispire toluenom i acetonom odnosno benzenom i acetonom.

Udjel β frakcije izračunat je iz udjela tvari netopljive u toluenu (w_{TNT}) i udjela tvari netopljive u kinolinu (w_{KNT}) prema izrazu:

$$w_{\text{B}} = \frac{w_{\text{TNT}} - w_{\text{KNT}}}{1 - w_{\text{KNT}}}$$

Rezultati i rasprava

U radu su određeni gubitak mase, maseni udjeli pepela, sumpora, metala (Na, Ca, V) te udjeli α_1 , α_2 i β frakcija u dvjema katranskim smolama (uzorci A i B). Dobiveni rezultati su prikazani tablicom 2. Temeljna svojstva obiju analiziranih smola su pokazala da nema velikih razlika u dobivenim vrijednostima. Smolu A karakteriziraju veća gustoća, udjel ugljika i aromatskih ugljikovodika (tablica 1). Rezultati ispitivanja topljivosti smolnih tvari u različitim organskim

otapalima pokazuju da smola A ima nešto veći udjel primarne w_{KNT} ili α_1 frakcije (7,1 %) u odnosu na smolu B (6,8 %). Bez obzira na to što su rasprave o djelovanju netopljivih i topljivih tvari u smolama često bile oprečne, općenito je prihvaćeno mišljenje da one utječu na svojstva proizvoda dobivenih iz smolnih sirovina. Poseban utjecaj na karbonizacijske procese i strukturu proizvoda imaju spojevi netopljivi u kinolinu (α_1 i α_2 frakcije).⁷ Povećani udjel α_1 frakcije ukazuje na povećan udjel aromatskih spojeva i relativno nisku temperaturu mekšanja smole, što je potrebno za njezina dobra vezivna svojstva. S druge strane, veći udjel te frakcije smanjuje sposobnost vlaženja (obljepljivanja) punila, toplinsku vodljivost, a povećava tvrdoću i električni otpor. Iz literature⁸ je poznato da katranske smole trebaju imati od 6–16 % α_1 frakcije kada se rabe kao matrica u kompozitnim materijalima ili kao vezivo u ugljičnim anodama. Međutim, ako se rabe u druge svrhe (npr. smolni koks ili aditivi), ovaj udjel može biti i manji.

Povišenjem temperature nastaje sekundarna kinolin netopljiva tvar ili α_2 frakcija što nekim ugljičnim materijalima (npr. kompozitima) osigurava dobro grafitizirajući sekundarni ugljik nastao karbonizacijom i grafitizacijom veziva. Nakon karbonizacije ispitanih uzorka smola na različitim temperaturama utvrđen je povećan udjel w_{KNT} . Udjel α_2 frakcije za smolu A iznosio je 40,1 % (420 $^{\circ}\text{C}$) odnosno 50,2 % (450 $^{\circ}\text{C}$). Iz tablice 2 također je vidljivo da smola B ima niži udjel α_2 frakcije (31,5 % pri 420 $^{\circ}\text{C}$ i 39 % pri 450 $^{\circ}\text{C}$).

Prema rezultatima prikazanim u tablici 2, vidljivo je da smola A ima veći udjel β frakcije (30,3 %) u odnosu na smolu B (20,1 %). Ta frakcija utječe na brzinu i potpunost reakcija polikondenzacijskih procesa koji daju koksni skelet tako poznavanje i njezinog udjela pridonosi karakterizaciji smole kao komponente sirovine za proizvodnju ugljičnih materijala.⁹

U temperaturnom području od 380–450 $^{\circ}\text{C}$ znatno se povećava udjel mezofaze koju najvećim dijelom čine β frakcija i α_2 frakcija. Poznato je da je mezofaza termodinamički stabilni tekući kristal i početna faza u stvaranju strukture svakog ugljičnog proizvoda. Povišenjem udjela β frakcije povećava se iskoristivost na ugljiku, što je važno za specifičnu primjenu smole kao što je impregnacija kompozita katranskom smolom. Isto tako, povećan sadržaj β frakcije u smolama može biti nepoželjan kada karbonizacijom nastali koks sadrži previše lamelarnih teksturnih jedinica, što može ograničiti njegovu primjenu.¹⁰

Iz rezultata udjela pepela (smola A 0,14 %; smola B 0,19 %) vidljivo je da ispitane smole imaju relativno malo "nečistoća". S druge strane, za oba uzorka smole je utvrđen relativno velik gubitak mase pri 450 $^{\circ}\text{C}$ (tablica 2). Ti rezultati potvrđuju intenzivne promjene u obliku izdvajanja lakoisparljivih spojeva tijekom toplinske obrade, što osobito vrijedi za smolu B koja je istodobno manje aromatična (tablica 1).

Prema udjelu sumpora u smoli A (0,38 %) ona je dobre kvalitete i može se, mnogo lakše nego smola B (0,71 % sumpora), rabiti kao komponenta sirovine za proizvodnju ugljičnih anoda, C–C kompozita ili grafita visoke čistoće.

Ispitan je i udjel natrija, kalcija i vanadija (tablica 2). Razlike u dobivenim vrijednostima za udjel vanadija su neznatne

T a b l i c a 1 – Osnovne karakteristike uzoraka katranske smole
T a b l e 1 – The basic characteristics of coal tar pitch samples

Karakteristika Characteristic	Uzorak A Sample A	Uzorak B Sample B
Gustoća, ρ/kgm^{-3} Density, ρ/kgm^{-3}	1300	1278
Ugljik, $w_c/\%$ Carbon, $w_c/\%$	93	89
Aromati, $w_{\text{arom}}/\%$ Aromatics, $w_{\text{arom}}/\%$	97	90
Asfalteni, $w_{\text{asf}}/\%$ Asphaltenes, $w_{\text{asf}}/\%$	0,95	1,1
Temperatura mekšanja $T_{\text{KS}}/^\circ\text{C}$ Softening point $T_{\text{KS}}/^\circ\text{C}$	90	84,5

T a b l i c a 2 – Rezultati ispitivanja uzoraka katranske smole
T a b l e 2 – Results of investigation of coal tar pitch samples

Svojstva Properties	Uzorak A Sample A	Uzorak B Sample B
Pepeo, $w_p/\%$ Ash, $w_{\text{pep}}/\%$	0,14	0,19
Sumpor, $w_s/\%$ Sulphur, $w_s/\%$	0,38	0,71
Na, w_{Na}	115	152,7
Ca, w_{Ca}	125	175,7
V, w_v	10	7,8
Gubitak mase (450 °C), % Mass loss (450 °C), %	18,9	25,1
α_1 frakcija, % α_1 fraction, %	7,1	6,8
α_2 frakcija (420 °C), % α_2 fraction (420 °C), %	40,1	31,5
α_2 frakcija (450 °C), % α_2 fraction (450 °C), %	50,2	39,0
β frakcija, % β fraction, %	30,3	20,1

(10 $\mu\text{g g}^{-1}$ za smolu A i 7,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ za smolu B). Treba istaknuti da vanadij, zajedno sa sumporom, pri povišenim temperaturama ima katalitičko djelovanje na reakcije polimerizacije smola. Kod toga nastaje više β frakcija koja povoljno utječe na nukleaciju mezofaznih kuglica i njihovu koalescenciju.⁹ Posljedica uočenih promjena povećanje je gustoće, što daje dobre strukturne karakteristike ugljičnom materijalu.

Udjel natrija odnosno kalcija mnogo je veći i iznosi: za smolu A – 115 $\mu\text{g g}^{-1}$ Na i 125 $\mu\text{g g}^{-1}$ Ca, dok je za smolu B – 152,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ Na i 175,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ Ca. Razina takvog udjela natrija u smoli B utječe na povećavanje brzine oksidacije nastalog proizvoda koji postaje sklon ubrzanom trošenju. Stoga je smola B neprikladna kao vezivo za proizvodnju ugljičnih anoda jer uzrokuje poroznost i veću potrošnju anoda.



Slika 1 – SEM – mikrofotografija anode proizvedene s katranskom smolom A (povećanje 1500 \times)

Fig. 1 – SEM – micrograph of anode produced with coal tar pitch A (enlarge 1500 \times)

SEM mikrofotografija površine anode proizvedene s katranskom smolom A kao vezivom pokazuje da je udjel lamelarne teksture znatan i jednoličan, a vidi se i slojevitost strukture (slika 1). Ipak, za dobivanje grafita ili kompozitnih materijala potreban je predkarbonizacijski postupak uklanjanja frakcije netopljive u kinolinu jer ona inhibira koalescenciju i rast mezofaze u prvom stadiju stvaranja što bi znatno utjecalo na optičku teksturu tih materijala. Ispitivanja morfoloških karakteristika anoda proizvedenih od istog naftnog koka i vezivne smole sličnih svojstava kao smola B, provedena su ranije.¹¹ Također, ranija ispitivanja karboksi-reaktivnosti anoda pokazala su da se tijekom pečenja ugljičnih elektroda na povišenoj temperaturi udjel natrija može znatno smanjiti.¹² Stoga bi se i smola B mogla rabiti kao vezivo, ali bi se tada morao uzeti visokosumporni naftni koks kao punilo. To se pak ne preporučuje jer, iako se dobiva anoda niske karboksi-reaktivnosti, postoji opasnost od povećane poroznosti uzrokovane izdvajanjem sumpora i pojave “bubrenja” (“puffinga”). Prema tome, za predviđanje ponašanja konačnog proizvoda nastalog karbonizacijom, a kasnije i grafitizacijom, prijeko je potreban podatak o udjelu sumpora u katranskoj smoli.

Zaključak

Rezultati ispitivanja udjela primjesa te grupnog sastava frakcija na bazi topljivosti u organskim otapalima (kinolin, toluen) ukazuju na zadovoljavajuću kvalitetu analiziranih katranskih smola. Nizak maseni udjel pepela i ispitanih metala (vanadij i kalcij), a osobito natrija, uz relativno malo sumpora, pridonose dobrim karakteristikama ispitivanog uzorka smole A. To potvrđuju i podatci o udjelu aromatskih ugljikovodika kao i udjeli α i β frakcija koji utječu na kemijske i strukturne promjene smole pri povišenim temperaturama. Uz rezultate prethodnih istraživanja, može se zaključiti da je smola A prikladnija od smole B za uporabu kao komponenta sirovine za proizvodnju ugljičnih materijala većih zahtjeva.¹³

Literatura References

1. M. Legin-Kolar, A. Rađenović, Ugljični materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2002, str. 61-101.
2. F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber, T. Rantell, *Fuel* **80** (2001) 345.
3. H. Tillmans, Proc. of 15th Biennal. Conf. Carbon, Philadelphia, 1981, pp. 142.
4. M. Legin-Kolar, A. Rastovčan, A. Rađenović, *Kem. Ind.* **41** (1992) 443.
5. L. Castongay, *Light Metals*, **1987**, 467.
6. G. H. Taylor, G. M. Pennock, J. D. Fitzgerald, L. F. Brunckhorst, *Carbon* **31** (1993) 341.
7. H. Marsh, C. Latham, E. Gray, *Carbon* **23** (1985) 555.
8. M. Dumont, G. Chollon, M. A. Dourges, R. Paillet, X. Bourrat, R. Naslain, J. L. Bruneel, M. Couzi, *Carbon* **40** (2002) 1475.
9. M. Legin-Kolar, *Carbon* **30** (1992) 613.
10. M. Legin-Kolar, *Kem. Ind.* **42** (1993) 43.
11. M. Legin-Kolar, *Kem. Ind.* **41** (1992) 87.
12. M. Legin-Kolar, D. Ugarković, A. Rastovčan, *Metalurgija* **31** (1992) 27.
13. M. Legin-Kolar, A. Rađenović, Proc. of the 8th Conf. on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB '03, Vela Luka, 2003, str. 397-402.

SUMMARY

Influence of Composition and Structure on Coal tar Pitch Quality

A. Rađenović and M. Legin-Kolar

Besides physical – chemical characteristics of pitches (softening point, viscosity, density, volatile matter, carbon content, ash content) their group composition determined by organic solvents (quinoline, benzene, toluene, acetone) is important, too.

The presence of insoluble substances in coal tar pitch, their properties and condition under which they form the mesophase during carbonization process, exert a strong influence upon the many characteristics of carbon material. Therefore, in this paper the group composition of two different coal tar pitch fractions soluble in organic substances (α and β fraction), are investigated.

The results obtained showed that the pitch A, in relation to pitch B, contains more quinoline insoluble substance (α_1 fraction – 7.1 %; α_2 fraction – 30.1 %) and β fraction 30.3 %, but this is in the allowable limits.

Coal tar pitches are employed as binders in carbon electrodes used in the production of steel and aluminum or carbon fibres and composites. Mass fractions of metals and nonmetals (especially sulphur) improve on the characteristic of carbon materials. Experimental results showed that the both of pitches have relatively low ash and investigated metal contents (Na, Ca, V). Sample B has high amount of sulphur (0.71 %) therefore its usage may be limited. However, heat treatment of pitches during carbonization or production of carbon materials can decrease amount of present impurities and sulphur.

The results obtained suggested that the both pitch samples (especially sample A) are suitable for use as component of feed for production the more valuable carbon materials.

*University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Croatia*

*Received October 15, 2004
Accepted March 29, 2005*