

CARACTERIZAÇÃO DOS INSOLÚVEIS NO PICHE ELETRODO (1)

Lucy Figueiredo Pavão (2)

Luiz Renato Bastos Lia (3)

R E S U M O

No trabalho são relatados a metodologia e os resultados obtidos dos ensaios realizados com o piche proveniente da destilação do alca trão. Tais ensaios foram executados com o objetivo de caracterizar o produto e prever o seu comportamento na fabricação de eletrodos.

-
- (1) Contribuição Técnica para ser apresentada no I Encontro de Carbo química da COQUIM, a realizar-se em agosto de 1988 - Vitória/ES.
 - (2) Química do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da COSIPA.
 - (3) Coordenador do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da COSIPA.

1 - INTRODUÇÃO

A indústria de alumínio utiliza grandes quantidades de eletrodos para a redução da alumina. Geralmente o material utilizado para a produção desse eletrodo é uma mistura de piches.

Esse piche, material indispensável à produção dos eletrodos, tem propriedades bem variadas de acordo com os teores de seus insolúveis.

Os insolúveis são geralmente designados como:

- . α ₁ (insolúveis em quinoleína)
- . α (insolúveis em tolueno)
- . β (solúveis em quinoleína e insolúvel em tolueno)

Atualmente não se conhece a composição dos insolúveis de forma bem definida, porém já foram detectadas várias resinas, com estrutura aproximada à do grafite, porém menos ordenada.

A presença desses insolúveis em proporções adequadas confere aos eletrodos maior resistência e durabilidade.

O objetivo deste trabalho é o de caracterizar os piches fabricados na COSIPA e obter solução alternativa para acerto dos teores de insolúveis.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alcatrão obtido da pirólise do carvão à altas temperaturas possui partículas visíveis em suspensão. A natureza dessas partículas é de grande interesse para entendimento do seu mecanismo de atuação e sua possível substituição, porém a maior dificuldade encontra-se em sua separação (3).

A fração do piche insolúvel em quinoleína, provavelmente o mesmo material insolúvel em alcatrão é constituído de partículas insolúveis de carbono grafítico absorvidos em resinas. Os insolúveis em tolueno do alcatrão e piche, são partículas de coque, cinzas e resinas (3).

Sabe-se que a extensão do espaço livre do forno e a largura do mesmo tem um grande efeito na quantidade de insolúvel em quinoleína do alcatrão. Cargas mais leves e fornos mais novos diminuem esse insolúvel, comparado com fornos mais antigos (1).

Existem dois tipos básicos de partículas (visíveis ao microscópio):

- A) Largas: provêm do carregamento do coque, pó e constituintes da cinza.
- B) Pequenas: (mais numerosas) provêm da fase vapor, da combustão parcial de hidrocarbonetos polinucleares do alcatrão no vão livre do forno. (A poeira é de fato uma forma de negro de fumo, semelhante em estrutura e propriedades) (3).

O piche do alcatrão é usado para a fabricação de pasta de eletrodos e eletrodos que são por sua vez aplicados na redução de alumina.

O piche eletrodo tem de ser um material termoplástico com um bom coeficiente molhante nas partículas de coque, e conseqüentemente exibindo ótimas propriedades de cementação (3).

O conteúdo de insolúveis (resinas de alcatrão) altera as propriedades reológicas do piche, afetando a cementação e a molhabilidade das partículas sólidas durante a carbonização.

Por exemplo, o insolúvel em quinoleína (QI's) aumenta a carbonização porém diminui a capacidade de cementação dos eletrodos, embora o insolúvel em tolueno (TI) caracterize uma boa capacidade de cementação e induz a uma diminuição da carbonização. A interdependência destes fatores ainda não é totalmente compreendida e grande atenção é dada para a formação de mesofase durante a carbonização dos componentes insolúveis (3).

Os insolúveis em quinoleína chamados de α_1 - resinas são subdivididos em:

- . QI α_1 - (partículas com tamanho de 10 - 100 m)
- α_2 - (partículas aromáticas com alto peso molecular formado por polimerização).

As diferenças entre TI e QI estão entre 18 e 28% para piches de mistura, e de 12 à 15% para impregnação por piche.

Os componentes insolúveis em tolueno e solúveis em quinoleína são chamados β resinas, elas possuem peso molecular médio, tendo compostos aromáticos, sujeito a formação de mesofase do mesmo modo que as resinas α_2 (3).

De acordo com (1), onde houve análise de vários piches foi possível obter-se uma relação entre temperatura de amolecimento ($^{\circ}$ C) e a porcentagem de insolúveis em quinoleína:

$$ts = K_z \alpha_1 + 45,5 \text{ (equação.1)}$$

ts = temperatura de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)

K_z = coeficiente angular - indica o grau de condensação do piche

α_1 = insolúvel em quinoleína (%)

Conforme a equação pode-se analisar o grau de condensação do piche e a porosidade do eletrodo. Assim quando o coeficiente angular (K_z) é maior que 4,2 tem-se uma baixa condensação e para K_z menor que 4,2 tem-se uma alta condensação. Para a porosidade o índice que interessa é a relação $\frac{IQ}{IT}$ (ins. quinoleína), os piches com relação igual ou menor à 0,25 e $K_z > 4,2$ possuem uma menor porosidade.

Ao contrário dos piches com $K_z < 4,2$ onde a medida que o valor de $\frac{IQ}{IT}$ diminui em direção à 0,25 a porosidade diminui

Um mecanismo proposto por (1) e bastante aceito explica o comportamento de piches de baixa e alta pirólise quanto à porosidade que a apresentarão nos eletrodos.

Piches que sofrem tratamento térmico tem seus insolúveis passando por duas fases:

- A) $\frac{\alpha_1}{\alpha}$ até 0,25 tem predominância de partículas que se aderem aos poros formando eletrodos densos.
- B) $\frac{\alpha_1}{\alpha}$ maior que 0,25 tem predominância de partículas largas que não se aderem aos poros tornando os eletrodos pouco densos.

Os piches de alta pirólise com taxas de $\frac{\alpha_1}{\alpha} > 0,25$ fornecem eletrodos de baixa condensação pois tem predominância de partículas largas.

A mesofase segundo (3) é uma estrutura formada em piches durante sua carbonização à baixas temperaturas (300 - 500 $^{\circ}\text{C}$) e constitui um estágio de ordenação preliminar do carbono. Esse tipo de estrutura quando presente induz à alta grafitização do eletrodo prejudicando sua cementação.

Os piches com teores adequados de IQ e IT e com baixo teor de mesofase produzem um eletrodo de boa cementação e durabilidade.

O piche com boas características para formação de eletrodos tem um mercado bastante promissor à médio prazo, sendo inclusive indicado

caso se opte por uma nova usina de processamento de alcatrão como um dos principais produtos de separação. Mesmo que não sejam obtidos os teores de insolúveis desejáveis durante a coqueificação do carvão, no processamento do alcatrão as condições podem ser desenvolvidas com essa finalidade.

3 - DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO E RESULTADOS

3.1 - Desenvolvimento

De acordo com o mercado existente, estudamos a caracterização do piche da COSIPA e quais seriam as alterações necessárias para melhorar as suas propriedades.

Os testes executados, foram os tradicionais segundo normas ASTM sendo citados a seguir:

- Ponto de Amolecimento do piche - Ensaio de anel e bola.
- Determinação dos insolúveis em quinoleína - Filtração em Buchner após extração com quinoleína.
- Determinação dos insolúveis em tolueno - Filtração em Buchner após extração com tolueno.

O acompanhamento da existência ou aparecimento da mesofase não pôde ser feito devido à inexistência de equipamento apropriado.

Após esses ensaios básicos, foi feita uma adição de um composto grafítico (negro de fumo) de alta área superficial e as análises re executadas para verificação de alterações nas propriedades.

3.2 - Resultados

Foram retiradas três amostras características da produção, as análises executadas se encontram a seguir.

4 - CONCLUSÃO

- 4.1 - O valor de K_t é alto, apesar de que o piche avaliado é proveniente de um alcatrão obtido em um processo de pirólise a altas temperaturas.
- 4.2 - Os teores de insolúveis em quiloneína (α_1) encontrados são baixos, isto provavelmente em função de que apenas uma das três possíveis contribuições na formação do teor de α_1 esteja ocorrendo. (Partículas finas de carvão e semicoque captados durante o carregamento dos fornos).
- 4.3 - O teor de α_1 é baixo e a relação α_1/α dos últimos produtos (1988), é baixa, o que evidencia a formação de um eletrodo poroso, utilizando-se individualmente, este piche como matéria-prima.
- 4.4 - A utilização de aditivos como alternativa para correção dos teores de insolúvel atende às perspectivas, pois a razão α_1/α aumenta com adição de aditivos melhorando um possível eletrodo formado com esse material, diminuindo sua porosidade.
- 4.5 - Na situação atual, devem ser verificadas as condições de processo das baterias de tal forma que fossem realizadas as modificações possíveis com objetivos de melhoria de qualidade de produto.

5 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - "On the Nature of the pitch α_1 fraction and its effect on the quality of carbon products".
Koks i Khimiya
nº 10, 1980
- 2 - "Characterization of bulk mesophase by x-ray diffraction".
Jean - Michel Guet and Denise Tchoubor
Fuel, 1986, vol. 65
Janeiro
- 3 - "Features of the low - temperature carbonization of pitches of various degrees of condensation".
V.V. Mochalor P.D. Pistrowa, E.G. Zandis
D.D. Zhuronhura, and A.N. Restretko
Koks i Khimiya, nº 1, pp 31 - 35, 1985
- 4 - "Ata da Reunião de 27.08.84 sobre piches" - COSIPA.

Tabela I - Análise de Piches Produção

	1	2	3
Ponto de Amolecimento: (°C)	85°C	90°C	95°C
α 1 Insolúvel em Quinoleína (%)	2.25%	2.40%	2.52%
α Insolúvel em Tolueno (%)	6.50	7.00	6.80

Tabela II - Análise de Piches com adição de Negro de Fumo

					$\frac{\alpha 1}{\alpha}$
Piche 1)	% Negro de Fumo	Ponto Amo- lecimento	α 1	α	
	0	85	2,25	6,5	0,35
	3	87	7,0	10,3	0,68
	10	86	11,0	14,0	0,79
2)	0	90	2,4	7,0	0,34
	3	93	8,0	10,5	0,76
	10	95	12,0	14,0	0,86

OBS.: O negro de fumo utilizado foi o STATEX 125 da COPEBRÁS com área específica de 100 m²/g (4)

A TABELA Nº III
NÃO FOI ENCAMINHADA
PELOS AUTORES

Tabela IV - Análise de Alcatrão (1988)

	Amostra 01	$(\bar{x} \pm S_x)$	Amostra 02	$(\bar{x} \pm S_x)$
% de Insolúvel em Quinoleína	4,0		4,5	
	3,8	$(3,9 \pm 0,1)$	4,3	$(4,3 \pm 0,3)$
	3,9		4,0	

Tabela V - Análise de Piche (1988)

	Amostra 01	$(\bar{x} \pm S_x)$	Amostra 02	$(\bar{x} \pm S_x)$
Ponto de Amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)	90,5		92,5	
% Insolúvel em Quinoleína	6,3		7,3	
	6,9	$(6,7 \pm 0,4)$	7,0	$(7,3 \pm 0,3)$
	7,0		7,5	
% Insolúvel em Tolueno	32,8		36,0	
	32,0	$(32,1 \pm 0,6)$	35,4	$(35,1 \pm 0,2)$
	31,5		35,0	

Tabela VI - Análise de Piche com Adição de Aditivos (1988)

Piche	% Aditivos	Ponto de Amolecimento	α_1	α	α_1/α
1	0	90,5	6,7	32,1	0,21
	3	93,0	11,2	45,0	0,25
	10	94,5	29,0	68,0	0,43
2	0	92,5	7,3	35,1	0,21
	3	93,5	13,5	51,2	0,26
	10	95,0	32,4	71,0	0,46