

## ÜBER DIE STRUKTURÄNDERUNG DER SÖDERBERG-ANODE IM LAUFE DER ELEKTROLYSE

J. LEŠKO, M. KALOČ\*, V. ROUBÍČEK\* und P. DVOŘÁK\*

*Institut für Theorie metallurgischer Vorgänge, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaft, Místecká 17, 703 00 Ostrava 3 — \*Technische Hochschule für Bergbau und Hüttenwesen Ostrava, ČSSR*

(Eingegangen am 14. Jänner, 1982)

Transformation of the anode structure during the electrolysis process was studied by means of thermal analysis and microscopy. The DTA method was found to be a good complement to traditional microscopic analysis. The authors succeeded in differentiating the formation and development of a secondary coke structure. The secondary coke is formed over half the anode length in the direction of the melt.

Zur Beurteilung der Qualität von Söderberg-Anodenmassen hinsichtlich ihrer elektrischen und mechanischen Beschaffenheit verwendet man gewisse Routine-Methoden (elektrischer Widerstand, Reaktivität usw.). Diese Methoden sind jedoch nicht geeignet die Strukturänderungen während der Elektrolyse und insbesondere das Problem der Entstehung und Entwicklung des Sekundärkokses zu charakterisieren.

Hierzu geeignet schien die thermische Analyse zu sein. Man benützte ein Gerät Derivatograph der Firma MOM Budapest. Zur Analyse wurde die Pulverprobe im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet; die Einwaage betrug ungefähr 350 mg. Als Probeträger ermöglicht gebrauchtes pulverförmiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine gute Oxydation der kohlenhaltigen Stoffe. Sämtliche Analysen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt: Korundtiegel der Firma Jiskra Tábor, Erhitzungsgeschwindigkeit  $5 \text{ K min}^{-1}$ , Temperaturbereich der Aufheizung von 20 bis  $1000^\circ$ , Empfindlichkeit der DTA-Aufzeichnung  $1/5$ , oxydierende Atmosphäre: Luft.

Zur Ermittlung der in der Anodenmasse ablaufenden Zusammenhänge und Änderungen wurden mikroskopische Untersuchungen an Schlißproben mittels des NU-2 Mikroskops im normalen und im polarisierten Licht durchgeführt. Im normalen Licht wurden die Strukturänderungen, im polarisierten Licht das Auftreten der anisotropen Gebiete untersucht.

Zur Auswertung der Messungen wurde die DTA-Kurve verwendet. In der Kurve wurde das für die Qualität der gegebenen entstandenen Struktur kennzeichnende exotherme Temperaturmaximum registriert. Je höher  $T_{\text{max}}$  ist, umso geeigneter ist die Struktur [1]. Die Ergebnisse der DTA von Proben des Bindemittelpechs, des Primärkokses und der rohen Söderberg-Anodenmasse sind in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 1 zeigt, daß die DTA-Kurve der rohen Anodenmasse aus den DTA-Kurven des Bindemittelpechs und des Primärkokses zusammengesetzt ist.

Das Auftreten von zwei Peaks in der DTA-Kurve weist auf zwei verschiedene Strukturen des Kohlenstoffs hin. Es kann aber auch als Folge einer Reaktion pseudodritter Ordnung interpretiert werden [2]. Durch den Vergleich mit den DTA-Kurven der Ausgangskomponenten lassen sich die Strukturen der Gemische

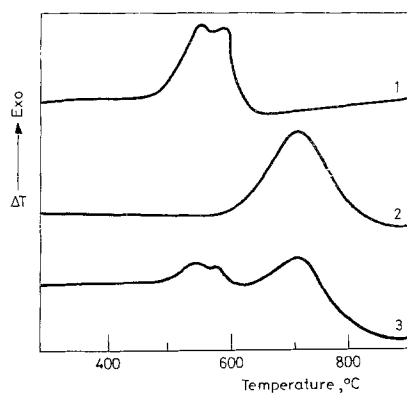


Abb. 1. DTA Kurven (1) Bindemittelpech, (2) Primärkoks, (3) rohe Söderberg-Elektrodenmasse

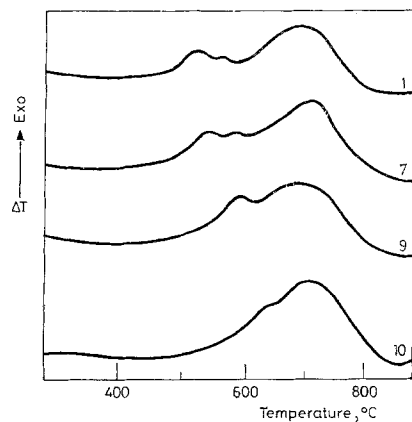
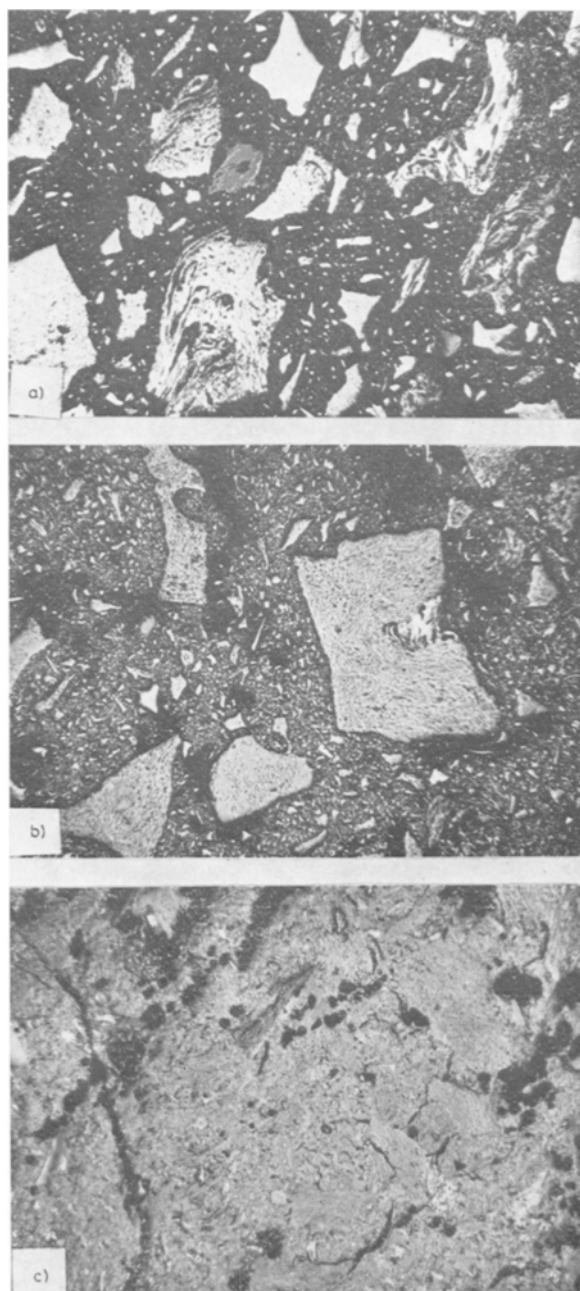


Abb. 2. DTA Kurven von charakteristischen Proben der Söderberg-Elektrodenmasse in 10 Teile geteilt

erkennen (Abb. 1). Die Literatur berichtet über Unterscheidung von amorphen Kohlenstoff und Graphit [3].

Bei der Bestimmung des Anteils der gegebenen Struktur muß die Fläche der DTA-Kurve nicht immer direkt proportional zur Probemasse sein [4].

Die Ergebnisse der Anwendung der DTA bei einer gegebenen Probe sind in Abb. 2 dargestellt. Die Anode wurde von oben (Probe Nr. 1) bis zu ihrem Unterteil im Elektrolyt (Probe Nr. 10) in 10 Teile aufgeteilt. Abb. 2 zeigt lediglich die-



**Abb. 3.** Mikroskopische Aufnahmen im polarisierten Licht, Vergrößerung  $400 \times$ . a) Probe 1; b) Probe 7; c) Probe 10

jenigen Probeteile, bei denen es zur Änderung der Struktur gekommen ist. Die DTA-Kurve der Probe Nr. 1 in Abb. 2 stimmt mit der DTA-Kurve der rohen Anodenmasse (Abb. 1, Probe Nr. 3) überein. Die Anodenproben Nr. 2 und 6 sind praktisch nicht unterschiedlich. Erst bei der Probe Nr. 7 kommt es zur Entwicklung einer neuen Struktur des Sekundärkokeses, die durch das exothermische Maximum bei der Temperatur von  $600^\circ$  gekennzeichnet ist. Bei der Probe Nr. 9 ist die Strukturentwicklung des Sekundärkokeses beendet, wobei der Unterschied der Qualität des primären und der des sekundären Kokeses bedeutend ist ( $T_{\max}^{\text{sec}} = 600^\circ$ ,  $T_{\max}^{\text{prim}} = 710^\circ$ ). Probe Nr. 10 weist eine Abnahme des Sekundärkokesgehalts auf. Die Lage von  $T_{\max}^{\text{prim}} = 710^\circ$  bei allen Proben beweist, daß die Qualität des Primärkokeses sich im Laufe der Elektrolyse nicht ändert.

Alle erwähnten Feststellungen wurden durch die mikroskopische Untersuchung der im polarisierten Licht hergestellten Schliffproben bestätigt. Die Struktur der Zwischenmasse der Probe Nr. 1 ist vorwiegend isotrop mit anisotropen Körnern des Primärkokeses. Die anisotropen Gebiete haben ein körniges, stellenweise lamellares Gitter, örtlich ist ihre Intensität unterschiedlich (Abb. 3a). Bei weiteren Proben treten keine bedeutenden Änderungen der Struktur auf. Erst bei der Probe Nr. 7 weist die ursprünglich durchaus isotrope Grundmasse eine schwache Anisotropie und den Beginn der Entstehung einer neuen Struktur des Sekundärkokeses auf. Es kommt zur Kristallanhäufung und zur Entstehung der zusammenhängenden kristallinen Struktur (Abb. 3b). Diese Entwicklung ist bis zur Probe Nr. 10 erkennbar, wo sich die Anisotropie und Anordnung der Struktur erhöht. Es kommt zur merkbaren Bildung von Rissen, unregelmäßigen Höhlungen und feinen Poren (Abb. 3c).

### Literatur

1. M. KALOČ et al., Trans. Inst. Min. Met. Ostrava, (in Press).
2. R. T. YANG, M. STEINBERG und R. SMAL, Anal. Chem., 48 (1976) 1696.
3. W. E. CLARK, Thermochem. Acta, 26 (1978) 361.
4. G. SIRACUSA und V. CUCINOTTA, Thermochem. Acta, 23 (1978) 185.

ZUSAMMENFASSUNG. Es wurde die Änderung der Struktur der Söderberg-Anode im Laufe der Elektrolyse mit Hilfe der thermischen und mikroskopischen Analyse untersucht. Die Anode wurde in 10 Teilen von oben bis zu ihrem Unterteil im Elektrolyt aufgeteilt und die Teile separat der Untersuchung unterworfen. Die Ergebnisse gaben ausreichende Informationen über die Bildung des Sekundärkokeses und über die Ausbildung der Inhomogenität in der Länge der Anode.

Резюме — С помощью термического анализа и микроскопии изучено превращение структуры анода в процессе электролиза. Установлено, что метод ДТА является подходящим методом вместе с традиционным микроскопическим анализом. Авторы проследили различия образования и развития вторичной коксовой структуры. Вторичный кокс образуется на половине всей длины анода в направлении расплава.