

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent  
aufrechterhalten nach  
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**  
(11) **DD 295 877** **B5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 25 B 11/12**  
**C 04 B 35/52**  
**C 25 C 7/02**

### DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

---

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 25 B / 344 107 3	02. 10. 89	14. 11. 91	05. 05. 94

---

(30) Unionspriorität:	(32) 03. 10. 88	(33) US
(31) 252.122		

---

(72) Erfinder:	Chandramouli, Pitchaiya, Louisville, US
(73) Patentinhaber:	Borden, Inc., 180 East Broad Street, Columbus, Ohio 43215, US
(74) Vertreter:	Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, 10317 Berlin

---

(54) **Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode  
und Verfahren zur Herstellung derselben**

---

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 2 332 624 GB 2 106 494 A

**Patentansprüche:**

1. Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine ausreichende Beweglichkeit besitzt, um das Söderberg-Temperaturgefälle als bewegliche viskose Schicht zu durchlaufen, daß die genannte viskose Schicht in die Verbrauchszone der Söderberg-Elektrode eintritt, hart wird und vollständigen Elektrodencharakter annimmt, ferner **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein harzbeschichtetes, kohlenstoffhaltiges Aggregat, einen Weichmacher mit einem Siedepunkt von mindestens 200°C in einem Anteil von 0–50 Masseanteilen in % auf der Basis der Gesamtmasse von Harzfeststoffen und Weichmacher und 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin auf der Basis der Harzfeststoffe einschließt, wobei das harzbeschichtete, kohlenstoffhaltige Aggregat aus einer Mischung gebildet wird, die aus Novolakphenolharz und kohlenstoffhaltigem Teilchenaggregat besteht.
2. Zulaufzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats in Flockenform oder in Form einer Schmelzmasse vorliegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats eine Lösung war und das Lösungsmittel der Lösung einen Siedepunkt von über 150°C hatte.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats eine Lösung war und das Lösungsmittel der Lösung einen so niedrigen Siedepunkt hatte, daß das Lösungsmittel während des Mischens der Mischung durch Verdampfung entzogen wurde.
5. Zulaufzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregates in Form einer Dispersion/Emulsion in Wasser vorlag.
6. Verfahren für die Herstellung einer Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zulaufzusammensetzung beweglich genug ist, um das Söderberg-Temperaturgefälle als bewegliche viskose Schicht aus erwärmter Masse zu durchlaufen und in die Verbrauchszone der Söderberg-Elektrode einzutreten, wo die erwärmte bewegte oder wandernde Schicht aus viskoser Masse hart und zu einer vollständigen Elektrode wird, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:
  - Mischen des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats des härtbaren Harzbinders, des Weichmachers mit einem Siedepunkt von mindestens 200°C und in einer Menge von 0–50 Masseanteilen in %, bezogen auf die kombinierte Masse von Harzfeststoffen und Weichmacher und von 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin auf der Basis der Harzfeststoffe, bis ein freifließendes, harzbeschichtetes Aggregatmaterial entstanden ist, der härtbare Harzbinder ein Novolakharz in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 20 Masseanteilen in % Harzfeststoffen, bezogen auf die Masse des kohlenstoffhaltigen Aggregats, einschließt, wobei der Weichmacher und das Härtungsmittel, falls es verwendet wird, in Mengen enthalten sind, die ausreichen, um der Masse auf ihrem Weg zu der Verbrauchszone ausreichende Beweglichkeit und Fließfähigkeit zu verleihen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der härtbare Harzbinder ein Novolakphenolharz mit einem freien Phenolgehalt von weniger als 3 Masseanteilen in % ist, gemessen durch gaschromatografische Analyse.
8. Verfahren nach Anspruch 6 für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zulaufzusammensetzung
  - eine Mischung aus kohlenstoffhaltigem Teilchenaggregat, Phenolharzbinder, Weichmacher mit einem Siedepunkt von mindestens etwa 200°C und in einem Anteil von 0–5 Masseanteilen in %, bezogen auf die kombinierte Masse von Harzfeststoffen und Weichmacher, und 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin, bezogen auf Phenolharzfeststoffe, einschließt, wobei der Phenolharzbinder ein Novolakphenolharz einschließt, das durch einen Mindestschmelzpunkt von 100°C und einen freien Phenolgehalt von höchstens 4 Masseanteilen in %, gemessen durch gaschromatografische Analyse, gekennzeichnet ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohlelektrode und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Technologie für die Herstellung einer Dauerkohlelektrode wurde Anfang des 19. Jahrhunderts von Söderberg entwickelt. Das Söderberg-Verfahren produziert eine sich selbst brennende oder Dauerelektrode, die kontinuierlich aus einer Weichkohlemischung gebildet wird, welche in demselben Ofen gebrannt wird, in dem sie verwendet wird. Das Söderberg-Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren, das den Zusatz einer Masse zum oberen Ende der Einrichtung zur Elektrodenherstellung einschließt. Diese Masse ist eine Mischung aus einem kohlenstoffhaltigen Aggregat und einem Pechbinder. Die Masse ist beweglich genug, um das Temperaturgefälle zu durchlaufen. Die Temperatur steigt, wenn sich die Masse dem Bereich der elektrolytischen Zelle nähert. Während dieser Wanderung setzt normalerweise das Aushärten der Masse zu einer Art Gel oder Gallert mit Verlust flüchtiger Substanzen ein, wobei die Masse Thermoplastizität beibehält, während die Fließfähigkeit nicht so hoch ist, daß ein starker Überlauf der Masse bewirkt wird. Die bewegte Masse nähert sich dann der Verbrauchszone, wo sie durch Verdichten und Graphitieren des Binders bei Einwirken der Betriebstemperaturen der elektrolytischen Zelle aushärtet und die vollständige Form der Elektrode annimmt.

Die Elektrode wird in der Zelle nicht nur gebraucht, sondern kontinuierlich aufgezehrt.

Es ist allgemein bekannt, daß die Einrichtung für die Herstellung einer Söderberg-Elektrode aus einem gerippten Zylinder aus Dünoblech besteht, in den die Elektrodenmasse eingebracht wird (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. Auflage, Band 9, Seite 74). Auf diese Weise wird das obere Ende der Einrichtung mit Rohmasse gefüllt.

Die gebildete Elektrode, die aus dem unteren Ende der Söderberg-Einrichtung vorsteht, wird in dem Ofen kontinuierlich verbraucht. Die Einrichtung wird von Zeit zu Zeit in Betrieb gesetzt, so daß die in der Einrichtung gebildete Elektrode nach unten tropfen kann, um die verbrauchte Elektrodenmenge zu ersetzen. Während dieses Vorgangs tropft die Masse durch eine Zone steigender Temperatur und wird durch die Wärme des Ofens gebrannt. Das Material in der Söderberg-Einrichtung besteht somit aus einem oberen Abschnitt in Form einer bewegten Masse, einem unteren Abschnitt in Form einer gebrannten, harten Elektrode und einem Zwischenabschnitt, in dem sich die Masse allmählich von einer bewegten Masse zu einer harten gebrannten Elektrode verändert. Der Einfachheit halber wird diese dreiteilige Struktur in der vorliegenden Anmeldung als Elektrode bezeichnet, obwohl, streng genommen, nur der gebrannte untere Abschnitt wie eine Elektrode funktioniert.

Der zylindrische Behälterteil der Söderberg-Einrichtung entspricht im allgemeinen dem wassergekühlten Aufnahmetyp. Er ist so konstruiert, daß sich die Elektrode allmählich mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit bewegen und von Zeit zu Zeit nach unten rutschen kann, so daß ungebrannte Abschnitte der Masse bei ihrer Annäherung an die Zone der heißen elektrolytischen Zelle auf immer höhere Temperaturen gebracht werden. Durch Lockern der gespannten Halte- oder Aufnahmevorrichtung wird erreicht, daß die Elektrode durch ihre Eigenmasse nach unten rutscht. Dieses Manipulieren der Elektrode kann von einer Stelle aus geschehen, die in einiger Entfernung zum Ofen liegt. Das Rutschen der Elektrode geschieht normalerweise unter Vollast. Der Betrieb der Elektrode wird während des ganzen Prozesses aufrechterhalten, so daß weiterhin Strom durch die Elektrode fließt. Der elektrische Kontakt wird mittels eines Schleif- oder Gleitkontaktes zwischen der Haltevorrichtung und dem Elektrodengehäuse aufrechterhalten.

In dieser Technik wird der Terminus „Anode“ verwendet, wenn die gebrannte Kohle- oder Graphitelektrode als eine Anode in einer realen Elektrolyse, z. B. in der Aluminiumherstellung oder in der Soleelektrolyse verwendet wird; der Terminus „Elektrode“ bezieht sich auf einen allgemein ähnlichen Artikel für eine Anwendung, in der die Funktion vorwiegend aus dem Führen von elektrischem Strom besteht.

Die Geschwindigkeit, mit der eine Söderberg-Elektrode verbraucht wird, ist von dem speziellen Anwendungszweck, für den sie eingesetzt wird, abhängig. In Öfen für die Produktion von Calciumkarbid und Ferrolegierungen kann die Vorschubgeschwindigkeit, z. B. im Bereich von etwa 4 Zoll bis etwa 20 Zoll pro Tag liegen. Die Stoffe, die zur Herstellung einer Söderberg-Elektrode verwendet werden, bestehen im allgemeinen aus kalziniertem Anthrazit, allein oder mit kalziniertem Petrolkoks, und einem mittelharten Pech (Mittelpsch).

Söderberg-Elektroden werden auf verschiedenen Gebieten angewendet. In der elektrolytischen Produktion von Aluminium werden die Anoden vorwiegend durch den Vorbrennprozeß hergestellt. Nach wie vor wird jedoch das Söderberg-Verfahren in der Welt überwiegend zur Aluminiumherstellung angewendet. Die Anodenmasse wird gewöhnlich auf Petrolkoksbasis hergestellt.

Das Söderberg-Verfahren kann auch für die Herstellung von Elektroden für den Einsatz in Elektroöfen angewendet werden. Dabei handelt es sich im allgemeinen um künstliche Graphitelektroden. Die Masse für solche Elektroden wird aus aschearmer Kohle oder Petrolkoks hergestellt. Diese Stoffe werden zerkleinert und kalziniert, um flüchtige Substanzen zu entziehen und dann mit Teer oder Pech als Binder gemischt. Die entstehende Masse kann dann im Söderberg-Verfahren für die Herstellung der gewünschten Elektrode verwendet werden oder, alternativ, geformt oder extrudiert oder gepreßt werden, um eine Rohelektrode zu produzieren, die gebrannt, dann gereinigt und so verwendet oder im Hinblick auf eine gewünschte Form für einen spezifischen Verwendungszweck bearbeitet wird. Im Vergleich zu den vorgebrannten Elektroden haben die so hergestellten Elektroden hinsichtlich ihrer Dichte, Plastizität, elektrischen Eigenschaften und dgl. im allgemeinen eine geringere Leistungsfähigkeit. Bezüglich der als Bindemittel verwendeten Stoffe ist aus UK-PS 2 106 494 bekannt, für feuerfeste Auskleidungen von Elektrolysezellen zur Aluminiumgewinnung Phenolharze vom Novolak-Typ als wärmehärtbare Harzbinder einzusetzen. Für geformte und gebrannte Kohlelektroden, wie sie für die Elektroerosionsbearbeitung Anwendung finden, wird in der DE-OS 2 332 624 offenbart, eine verkohlte Grundmasse aus ausgehärtetem Phenol-Aldehyd-Novolak als Bindemittel für Graphit- und Petrolkoks-Einschlüsse zu verwenden.

Söderberg-Elektroden werden hauptsächlich in der Aluminiumproduktion, der Calciumkarbidproduktion, der Produktion von Elektrohoheisen, der Verarbeitung von armem Kupferstein, anderer Eisenlegierungen und in Verhüttungsverfahren eingesetzt. Sie werden auch in der Phosphorherstellung verwendet.

Der Gehalt der Rohfüllstoffe, aus denen Söderberg-Elektroden hergestellt werden, an flüchtigen Substanzen kann im Bereich von 5% bis 15% liegen. Für Petrolkoks sind 10% typisch. Durch Kalzinierung werden dem Rohstoff Kohlenwasserstoffe entzogen und der Koks macht eine Volumenschumpfung durch. Das hat einen Dichteanstieg zur Folge. Der Masseverlust kann 25% oder mehr betragen. Wenn der Rohstoff nicht kalziniert wird, werden die flüchtigen Substanzen während der Elektrodenbildung freigesetzt und schrumpft auch die Masse bei der Elektrodenbildung. Das kann zu gerissenen Strukturen führen.

In einem Söderberg-Verfahren, das zur Zeit angewendet wird, wird die Elektrodenmasse aus elektrisch kalziniertem Anthrazit mit Kohlenteerpech und Anthracenöl als Binder hergestellt. Im Aufbau der Masse beläuft sich der kalzinierte Anthrazit-Anteil normalerweise auf etwa 65 bis etwa 70 Ma.-% der Elektrodenmasse, wobei der Rest aus dem Kohlenteerpech und dem Anthracenöl besteht.

In Bindern im Söderberg-Verfahren werden allgemein Kohlenteerpechanteile von 30% bis 35%, bezogen auf die Masse der Elektrode, verwendet (Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Carl Hanser Verlag München Wien 1986, Band 4, 4. Auflage, Seiten 271 ff.). Ein so hoher Pechgehalt führt zu übermäßiger Rauchentwicklung und zu einem Verlust flüchtiger Substanzen, was wiederum zu Elektroden mit geringer Integrität führt. Außerdem steht Kohlenteerpech unter starkem Druck des Umweltschutzes und wird einer genauen Prüfung auf krebserregende Eigenschaften unterzogen, die flüchtigen Bestandteilen, wie z. B. „Pyren“, zugeschrieben werden. Die Freisetzung dieser Bestandteile spielt im Söderberg-Verfahren eine dominierende Rolle, was vor allem auf die starke Einwirkung solcher Dämpfe auf die Arbeitskräfte zurückzuführen ist.

Betriebe, die das Söderberg-Verfahren anwenden, stehen daher unter starkem Zwang, aufwendige und kostenmäßig unerschwingliche Umweltschutzmaßnahmen einzuführen, auf Alternativverfahren, wie z. B. das „Verfahren der vorgebrannten Elektrode“ zurückzugreifen, das zusätzliche Kapitalinvestition, kostenspielige neue Ausrüstungen und Umrüstungen verlangt, oder auf umweltsichere Bindersysteme zurückzugreifen, während der Kohle(nstoff)ausnutzungsgrad der Binderelektrode nicht geopfert wird. Diese Nachteile haben dazu geführt, daß das Söderberg-Verfahren nicht mehr begünstigt wird.

Selbst bei vorgebrannten Elektroden gibt es jedoch Nachteile, wie z. B. Porosität, die ein großes Problem darstellt, das strikte Kontrollen erfordert, um Oxidation zu vermeiden und die Kohle(nstoff)nutzung zu maximieren.

Um diese Nachteile zu vermeiden, werden Furfurylalkohol und/oder Furfuralharze zur Verwendung in Pechbindern für die Herstellung von Söderberg-Elektroden vorgeschlagen. Ein Harz würde im allgemeinen nicht wie Pech in einer Masse, d. h. wie ein Opferbinder, funktionieren. Ein richtig gewähltes Harz (Binder) dürfte jedoch dazu beitragen, bei Beibehaltung der Plastizitätseigenschaften von Kohlenteerpech auch ähnliche Restkohlenstoffwerte und eine ähnliche Struktur bei Härtung und Pyrolyse zu erreichen. Furfurylalkohol und Furfuralharze haben im Bereich von 93°C (200°F) bis 500°F (260°C) hitzehärtbare Strukturen und mangelnde Fließfähigkeit und/oder Plastizität über diese Temperatur hinaus zur Folge. Außerdem sind Furfural- und Furfurylalkohol flüchtige Monomere. Die Dämpfe sind sowohl schädlich als auch giftig. Folglich ist die erfolgreiche Verwendung der genannten Binder in großtechnischen Anwendungen sehr begrenzt.

Die Masse, die in der konventionellen Herstellung von Söderberg-Elektroden verwendet wird, kann – wie bereits dargestellt – direkt in die Elektrodeneinrichtung gegossen werden. Alternativ kann sie in Blöcke oder andere Formen für Versand und Gebrauch gegossen werden. Solche Blöcke sind bei Raumtemperatur hart und leicht zu handhaben. Wenn solche Blöcke auf etwa 121°C (250°F) erwärmt werden, wird die pastenartige Konsistenz wiederhergestellt, so daß die Masse entsprechend den Erfordernissen der Söderberg-Einrichtung leicht fließen kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Söderberg-Verfahren zur Anodenherstellung eine alte Methode ist und heute allgemein als unwirtschaftlich gilt. Aluminiumhersteller in der ganzen Welt produzieren Aluminium jedoch immer noch mit dem Söderberg-Verfahren in mehreren Unternehmen. In Söderberg-Anoden wird Pech mit einem Binderanteil von etwa 25–30% verwendet. Deren Anwendung wird jedoch durch Umweltprobleme beeinträchtigt. Die Probleme liegen vorwiegend im Bereich giftiger Dämpfe, die in der Zone der elektrolytischen Zelle entstehen. Die Kontrolle hierüber und adäquater Schutz vor diesen Dämpfen sind Probleme, die gelöst werden müssen. Die Industrie hat es mit zwei Alternativen zu tun: Installation von kostspieligem Umweltschutz, der erhebliche Kapitalinvestitionen einschließt, oder Prüfung alternativer umweltsicherer und leistungsfähigerer Binder.

Die Fig. 1, 2 und 3 beziehen sich auf die Prüfung einer Zusammensetzung auf ihre Eignung als Zulaufzusammensetzung für eine Söderberg-Elektrode. Die Prüfung umfaßt das Formen und Pressen eines Teils einer Zusammensetzung in eine Hantelform nach ASTM-Standard, das Anordnen der Hantelprobe auf einer ebenen Fläche, das Erwärmen der Hantel unter Söderberg-Temperaturbedingungen und das Beobachten der wärmebehandelten Hantel.

Fig. 1 ist ein Diagramm einer ASTM-Hantelprobe im gepreßten Ausgangszustand, die auf einer flachen Schale aufliegt. Zwei Flächen der Hantel, die aus einer geeigneten Zusammensetzung hergestellt ist, liegen auf der Schale auf. Die maximale Vertikalhöhe unter der Hantel und zwischen den zwei auf der Schale aufliegenden Flächen wird als Spalthöhe  $h$  bezeichnet.

Fig. 2 ist ein Diagramm, das eine wärmebehandelte Hantel aus einer Zusammensetzung zeigt, die gemäß der Erfindung nicht geeignet wäre. Die Hantel wurde der Ofenwärme ausgesetzt; nach dem Erwärmen auf Söderberg-Elektrodentemperaturen ist nach wie vor eine meßbare Spalthöhe  $h$  vorhanden. Das bedeutet, daß die Hantel kein adäquates Fließen zeigte und die Masse hart wurde. Daher hätte die verwendete Zusammensetzung keine geeigneten Fließeigenschaften und sollte für die Herstellung einer Söderberg-Elektrode nicht verwendet werden.

Fig. 3a ist ein Diagramm, das eine wärmebehandelte Hantel aus einer Zusammensetzung zeigt, die vermutlich geeignet wäre. Die Hantel wurde der Ofenwärme ausgesetzt und sank oder rutschte vollständig zusammen. Ein Spalt ist nicht mehr vorhanden. Daher hätte die verwendete Zusammensetzung geeignete Fließeigenschaften für die Herstellung einer Söderberg-Elektrode.

Fig. 3b zeigt die unbehandelte Hantelprobe in realer Größe.

Fig. 3c zeigt die Probe nach der Behandlung ( $h = 0$ ).

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung basiert auf der Verwendung einer Masse im Söderberg-Verfahren, die als Opferbinder ein Novolakphenolharz mit hohem Schmelzpunkt einschließt. Die in der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung brauchbaren Harze sind Novolakharze mit Schmelzpunkten von 100°C oder höher und, vorzugsweise, im Bereich von 110°C bis 140°C. Obwohl Harze mit niedrigerem Schmelzpunkt ausreichende Plastizität aufweisen können, sind sie als solche Harze nicht erwünscht und tragen im allgemeinen zu niedrigeren Restkohlenstoffanteilen nach Pyrolyse bei. Auch sind Harze mit niedrigerem Schmelzpunkt flüchtig (speziell die Monomer-, Dimer- und Trimerbestandteile) und können zu luftverunreinigenden Stoffen werden, die Umweltprobleme verursachen.

Die Verwendung von etwas Pech anstelle eines Teil des Novolakharzes im Binder wird erwogen, obwohl nicht bevorzugt. Obwohl Novolakharze in der konventionellen Phenolharzpraxis (Novolakharz sind thermoplastisch) allgemein in Verbindung mit Hexamethylentetramin (Hexs) und/oder hitzehärtbaren Phenolharzen im A-Zustand als Härtungsmittel verwendet werden, um sie hitzehärtbar zu machen, haben solche Zusammensetzungen die Tendenz, unmittelbar nach Einwirkung von Temperaturen von 100°C und darüber zu einer sehr harten Masse auszuhärten, und besitzen keine Beweglichkeit.

Es stellte sich überraschend heraus, daß geeignete Zusammensetzungen für die Verwendung in Söderberg-Anwendungen geschaffen werden können, wenn solche Novolakharze allein verwendet und im Hinblick auf die relative Molekülmasse (Schmelzpunkt) richtig gewählt werden. Solche Zusammensetzungen liefern vergleichbare und manchmal sogar bessere Kohlenstoffanteile im Vergleich zu Kohlenteepech. Es wurde auch festgestellt, daß einige Novolakharze mit begrenzten Mengen Hexamethylentetramin verwendet werden können und die notwendigen thermoplastischen Eigenschaften noch beibehalten. Mit geeigneten Novolakharzen mit Schmelzpunkten von über 100°C werden z. B. Restkohlenstoffwerte von mindestens 50% erreicht, wenn diese Harze unter inerten Bedingungen bis 800°C (1472°F) pyrolysiert werden. Solche Werte können mit dem zurückgehaltenen Kohlenstoffwert von pyrolysiertem Kohlenteepech verglichen werden. Außerdem wurde festgestellt, daß die genannten Harze eine bedeutende Hochtemperaturbeweglichkeit und -plastizität in Gegenwart kleiner Mengen eines Härtungsmittels, wie z. B. Hexamethylentetramin, in Anteilen von 5% oder weniger und, vorzugsweise, von 1,5% weniger (auf der Basis der Masse des Novolakphenolharzes) beibehalten. Solche Zusammensetzungen tragen auch zu einer besseren Kohlenstoffretention nach Pyrolyse bei. Geeignete Härtungsmittel sind Formaldehyddonatoren, wie z. B. Paraformaldehyd, und Trisaminohydroxymethan sowie Hexamethylentetramin. Hexamethylentetramin ist das bevorzugte Härtungsmittel. Kohlenteepech und Binder nach dem Stand der Technik werden durch die Entwicklung schädlicher Dämpfe und stechenden Geruch beeinträchtigt. Die in dieser Erfindung verwendeten Novolakharze werden so hergestellt und sind dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Harze an freiem Phenol (Monomer) unter 4 Ma.-% und vorzugsweise unter 2 Ma.-%, auf die Harzfeststoffe bezogen, liegt. Auf diese Weise kann das Problem der Entwicklung schädlicher Dämpfe bei den bekannten technischen Lösungen wesentlich reduziert werden.

Obwohl die Novolakharze für sich verwendet werden können, kann man sich in der praktischen Ausführung vorzugsweise und vorteilhaft für die Verwendung eines hochsiedenden Weichmachers, wie z. B. der hochsiedenden Glykole, Glykolether, Ester, zweibasigen Ester, Pyrollidone, aromatischen Alkohole, z. B. Cyclohexanole, Anthracenöl und dgl. entscheiden. Man könnte auch polymere Glykole, wie z. B. Polyethylenoxide und ihre Derivate verwenden. Die Union Carbide Corporation verkauft eine geeignete polymere Glykolezusammensetzung unter dem Handelsnamen Carbowax. Diese Weichmacher tragen dazu bei, die Pastenmischung in den verschiedenen Temperaturzonen des Söderberg-Anodenzulaufsystems plastisch und fließfähig zu halten. Bevorzugte Weichmacher haben einen Siedepunkt von etwa 200°C (392°F) oder höher, und der Weichmacheranteil wird vorzugsweise auf 50% oder weniger, bezogen auf die Gesamtbindermasse, gehalten. Vorzugsweise wird der Weichmacheranteil auf 20 bis 40% gehalten. Bei der Wahl des Weichmacheranteils müssen der Grad der Entwicklung flüchtiger Substanzen, der Kohlenstoffanteil und die gewünschte Fließfähigkeit als Schlüsselfaktoren berücksichtigt werden. Beispiele für geeignete hochsiedende Glykole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol. Die bevorzugten Glykole sind Diethylenglykol und Triethylenglykol.

Während bei Verwendung von Kohlenteepech als Opferbinder im Söderberg-Verfahren eine hohe Verschmutzungsgefahr besteht, werden die krebserregenden und Umweltprobleme, die mit der Verwendung von Kohlenteepech verbunden sind, minimiert, wenn die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung gewählten Novolakharze in den erforderlichen Anteilen als Opferbinder verwendet werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen können in Form harzbeschichteter freifließender Körnchen verwendet werden, die, entsprechend den Erfordernissen, direkt in die Einrichtung für die Herstellung der Söderberg-Elektrode gegossen werden können. In diesem Fall wird das Harz vorzugsweise vorher auf die kohlenstoffhaltigen Aggregatteilchen aufgebracht. Wie es aus Versandgründen oft geschieht, können die harzbeschichteten Körnchen alternativ durch Fließpreßtechniken, Preß- oder Formpreßtechniken zu massiven vorgeformten Blöcken oder Profilen vorgeformt werden, die leicht zu handhaben, zu lagern, zu transportieren und zu verwenden sind, wobei das Harz in einem solchen Fall als Binder dient und die Grünfestigkeit liefert. Die Profile oder Blöcke werden gewöhnlich direkt in die Einrichtung für die Herstellung der Söderberg-Elektroden eingebracht; wenn sich die Blöcke der Wärmequelle nähern, werden sie weich und fließfähig, um das Innere der Einrichtung auszufüllen.

Die erfindungsgemäße Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ausreichende Beweglichkeit besitzt, um das Söderberg-Temperaturgefälle als bewegliche viskose Schicht zu durchlaufen, daß die genannte viskose Schicht in die Verbrauchszone der Söderberg-Elektrode eintritt, hart wird und vollständigen Elektrodencharakter annimmt, wobei sie ein harzbeschichtetes, kohlenstoffhaltiges Aggregat, einen Weichmacher mit einem Siedepunkt von mindestens 200°C in einem Anteil von 0–50% Masseanteilen in % auf der Basis der Gesamtmasse von Harzfeststoffen und Weichmacher und 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin auf der Basis der Harzfeststoffe einschließt, und wobei das harzbeschichtete, kohlenstoffhaltige Aggregat aus einer Mischung gebildet wird, die aus Novolakphenolharz und kohlenstoffhaltigem Teilchenaggregat besteht.

Zweckmäßig liegt das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats in Flockenform oder in Form einer Schmelzmasse vor.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats eine Lösung, bei der das Lösungsmittel einen Siedepunkt von über 150°C hat.

Zweckmäßig ist die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats eine Lösung war, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel der Lösung einen so niedrigen Siedepunkt hatte, daß das Lösungsmittel während des Mischens der Mischung durch Verdampfung entzogen wurde. Günstig ist es ferner, wenn das Novolakphenolharz für die Beschichtung des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats in Form einer Dispersion/Emulsion in Wasser vorlag.

Das Verfahren für die Herstellung der Zulaufzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie beweglich genug ist, um das Söderberg-Temperaturgefälle als bewegliche viskose Schicht aus erwärmter Masse zu durchlaufen und in die Verbrauchszone der Söderberg-Elektrode einzutreten, wo die erwärmte bewegte oder wandernde Schicht aus viskoser Masse hart und zu einer vollständigen Elektrode wird, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: Mischen des kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregats, des härtbaren Harzbinders, des Weichmachers mit einem Siedepunkt von mindestens 200°C und in einer Menge von 0–50 Masseanteilen in %, bezogen auf die kombinierte Masse von Harzfeststoffen und Weichmacher, und von 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin auf der Basis der Harzfeststoffe, bis ein freifließendes, harzbeschichtetes Aggregatmaterial entstanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß der härtbare Harzbinder ein Novolakharz in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 20 Massenanteilen in % Harzfeststoffen, bezogen auf die Masse des kohlenstoffhaltigen Aggregats, einschließt, wobei der Weichmacher und das Härtungsmittel, falls es verwendet wird, in Mengen enthalten sind, die ausreichen, um der Masse auf ihrem Weg zu der Verbrauchszone ausreichende Beweglichkeit und Fließfähigkeit zu verleihen.

Der härtbare Harzbinder ist bevorzugt ein Novolakphenolharz mit einem freien Phenolgehalt von weniger als 3 Masseanteilen in %, gemessen durch gaschromatografische Analyse.

Zweckmäßig ist bei dem Verfahren die Zulaufzusammensetzung eine Mischung aus kohlenstoffhaltigem Teilchenaggregat, Phenolharzbinder, Weichmacher mit einem Siedepunkt von mindestens etwa 200°C und in einem Anteil von 0–50 Masseanteilen in % auf die kombinierte Masse von Harzfeststoffen und Weichmacher, und 0 bis höchstens 5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin, bezogen auf Phenolharzfeststoffe, wobei der Phenolharzbinder ein Novolakphenolharz einschließt, das durch einen Mindestschmelzpunkt von 100°C und einem freien Phenolgehalt von höchstens 4 Massenanteilen in % durch gaschromatografische Analyse gekennzeichnet ist.

Bei der Herstellung einer Zusammensetzung zur Verwendung im Söderberg-Verfahren muß darauf geachtet werden, daß das erforderliche Gleichgewicht von Eigenschaften erreicht wird. So unterscheiden sich die Eigenschaften, die über der Brennzona erforderlich sind, erheblich von denen, die unter der Brennzona erforderlich sind. Im oberen Teil der Elektrode, über der Brennzona, muß die Zusammensetzung gute Plastizität und Fließfähigkeit besitzen. Es ist daher wichtig, daß die Zusammensetzung während des Erwärmens fließfähig wird, um das Söderberg-Gehäuse richtig auszufüllen. Auch ist es wichtig, daß sie während des Fließens nicht in ihre einzelnen Bestandteile zerfällt, sondern homogen bleibt. Die Fließfähigkeit über der Brennzona kann im allgemeinen durch geeignete Einstellungen im Aufbau, speziell hinsichtlich des Harz-zu-Weichmacher-Verhältnisses, kontrolliert werden. Falls man sich dafür entscheidet, nur Harz zu verwenden, sollten die Harze wohl überlegt gewählt werden, um eine gute fließfähige Masse zu erhalten. Der Binderanteil (d. h. Harz, Weichmacher und andere Zusatzstoffe, die in der Masse verwendet werden) sollte im allgemeinen möglichst niedrig gehalten werden.

Unterhalb der Brennzona, stellt der nach unten hängende Teil der Elektrode ihren Arbeitsteil dar, d. h. den Teil, der den elektrischen Strom führt. Die physikalischen Eigenschaften des Kohlefeststoffes am unteren Ende der Elektrode sind von ausschlaggebender Bedeutung für das Erzielen der ordnungsgemäßen Elektrodenfunktion.

Im gebrannten, unteren Ende der Elektrode sind mehrere Eigenschaften für den ordnungsgemäßen Betrieb von Bedeutung. Dazu gehören niedriger spezifischer elektrischer Widerstand, hohe mechanische Festigkeit, ein niedriger E-Modul, geringe Wärmeausdehnung, hohe Wärmeleitfähigkeit und ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit. Alle diese Eigenschaften können durch Einstellen der Zusammensetzung, aus der die Elektrode hergestellt wird, kontrolliert werden.

Der spezifische elektrische Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit der Elektrode sind in bezug auf die Erzeugung und Verteilung von Wärme in der Elektrode wichtig. Sie sind auch wichtige Faktoren im Zusammenhang mit dem Temperaturprofil auf jeder beliebigen Horizontalebene durch die in Betrieb befindliche Elektrode.

Ein geeignetes Heißbeschichtungsverfahren besteht aus folgenden Schritten. Ein kohlenstoffhaltiges Aggregat, vorzugsweise kalzinierter Anthrazit in feinverteilter Form, wird auf eine Temperatur im Bereich von etwa 175°C bis etwa 200°C erwärmt und dann zu einem Mischkollergang mit Heizeinrichtungen übertragen, um die hohe Temperatur zu halten. Ein ausgewähltes Novolakharz in Flockenform wird anschließend möglichst gleichmäßig über das Aggregat während des Mischens verteilt, um gleichmäßiges Schmelzen der Flocken und Beschichten des Aggregats mit Schmelzharz zu gewährleisten. Natürlich ist es möglich, dem heißen oder kalten Aggregat ein ausgewähltes geschmolzenes Novolakphenolharz zuzusetzen, das zur Verwendung in der praktischen Ausführung der Erfindung geeignet ist. Die Verwendung eines Novolakharzes in Form einer Lösung in niedrigsiedendem Lösungsmittel oder einer Dispersion/Emulsion in Wasser für die Beschichtung des Aggregats ist ebenfalls möglich. In solchen Fällen sollte jedoch darauf geachtet werden, daß die niedrigsiedenden Lösungsmittel vor der Verwendung im Söderberg-Verfahren vollständig entzogen werden. Bei Anwendung einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung kann alternativ eine Lösung des Novolakharzes in einem hochsiedenden Weichmacher/Lösungsmittel verwendet werden. Bei Verwendung einer solchen Lösung kann die Beschichtung des Aggregats durch Verwenden heißer oder kalter Aggregatteilchen erreicht werden.

Nachdem das gesamte Harz der Mischung zugesetzt wurde, wird das Mischen fortgesetzt, um ein gleichmäßiges Beschichten der Aggregatteilchen zu fördern.

Falls Hexamethylentetramin gewünscht wird, sollte es dem Mischkollergang als Wasserlösung zugesetzt werden. Alternativ kann Hexamethylentetramin, falls es in dieser Weise zugesetzt wird, als festes, jedoch pulverförmiges Granulat zugesetzt werden. Es wird vorzugsweise dem Trockenaggregat zugesetzt und vor dem Mischen mit dem Harz gleichmäßig dispergiert. Um die Dichte zu kontrollieren, kann ein weichmachender Stoff verwendet werden, der unter den Alkoholen, Glykolen und dgl. ausgewählt wird.

Das freifließende Granulat aus dem Mischkollergang kann in granulierter Form in das Gehäuse der Söderberg-Einrichtung gegossen werden. Alternativ kann es durch isostatisches oder Formpressen, durch Vibrations- oder Strangpressen in die gewünschte Form für die Söderberg-Einrichtung gebracht werden. Solche Formen oder Blöcke werden während des Durchlaufs durch die Söderberg-Einrichtung, wenn sie erwärmt werden, fließfähig, um sich der Innenfläche der Söderberg-Einrichtung anzupassen.

Um die Erfindung ausführlicher zu beschreiben, wird sie nachfolgend an Hand mehrerer Beispiele demonstriert. Sofern nichts anderes angegeben wird, sind die angeführten Prozente in diesen Beispielen und an anderer Stelle in der vorliegenden Patentanmeldung Masseprozent, während die Temperaturen in Celsius-Graden angegeben werden, sofern nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht werden.

In allen folgenden Beispielen war das Aggregat im wesentlichen eine kalzinierte Petrolkoksmischung aus feinen Teilchen unterschiedlicher Größe, die aus feinen, groben und Zwischenteilchen bestanden. Feingut wird als Aggregat definiert, das durch ein Sieb Nr. 100 geht, jedoch auf einem Sieb Nr. 200 zurückgehalten wird. Zwischengut wird als Aggregat definiert, das durch ein Sieb Nr. 14 geht, jedoch auf einem Sieb Nr. 100 zurückgehalten wird. Grobgut wird als Aggregat definiert, das durch ein Sieb Nr. 4 geht und auf einem Sieb Nr. 14 zurückgehalten wird. Die angegebenen Maschenweiten entsprechen der U. S.-Standardsiebreihe. In allen Beispielen wurde ein Kaltbeschichtungsverfahren angewendet. Im Kaltbeschichtungsverfahren wurde das kohlenstoffhaltige Aggregat in einem Hobert-Mischer mit Novolakharz, Weichmacher und in einigen Fällen Hexamethylentetramin gemischt. Das Mischen wurde fortgesetzt bis ein gleichmäßiges Beschichten erreicht und eine Masse entstanden war.

Alle Massen wurden anschließend für die Herstellung von Hantelproben gemäß ASTM-Standard verwendet. In jedem Fall wurden 100 Gramm Masse in einen Formhohlraum (Formhöhlung) gepreßt. Der Druck betrug 12t (5 Zoll-Kolben) und der Preßtakt 60s.

Nach der oben beschriebenen Herstellung der Hanteln wurden sie aus der Form herausgenommen, auf eine ebene Fläche gelegt und in einem Muffelofen hohen Temperaturen ausgesetzt. Während der Einwirkung wurde eine Stickstoffatmosphäre in dem Ofen aufrechterhalten. Die Form der Standardhanteln wird in Figur 1 veranschaulicht. Jede Standardhantel hatte zwei Kontaktflächen mit der ebenen Fläche, auf die sie gelegt wurde bevor sie einer hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Der Spalt, der unter jeder Hantel entstand, nachdem sie auf die Fläche gelegt wurde, hatte eine maximale Standardabmessung (Höhe) von 8mm.

Sofern nichts anderes angegeben wird, bestand das verwendete kohlenstoffhaltige Aggregat in allen Versuchen aus etwa 33% feinen Teilchen, 47% Zwischenteilchen und 20% groben Teilchen. In allen Beispielen wurde ein Weichmacher in Verbindung mit einem Novolakharz in einem Verhältnis von 60 Teilen Novolakharz zu 40 Teilen Weichmacher auf einer Massebasis verwendet. Falls Hexamethylentetramin in den Beispielen verwendet wird, basiert der Prozentsatz auf der Masse der Phenolharzfeststoffe. Der Prozentanteil freien Phenols in einem Novolakharz basiert auf dem Novolakharz in der vorliegenden Form. Der Prozentanteil freien Phenols wird mit Gaschromatografie gemessen.

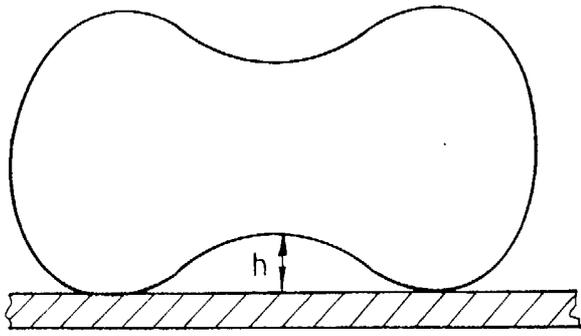


Fig. 1

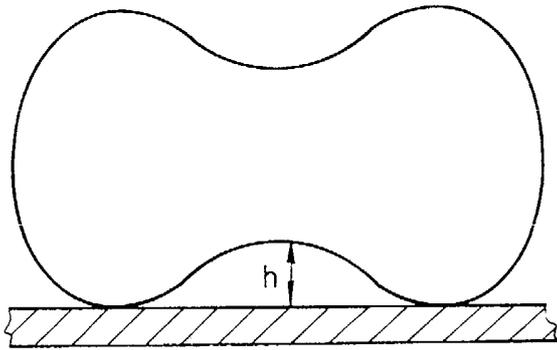


Fig. 2

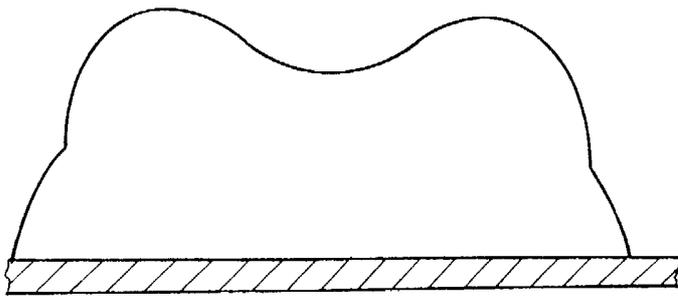


Fig. 3a

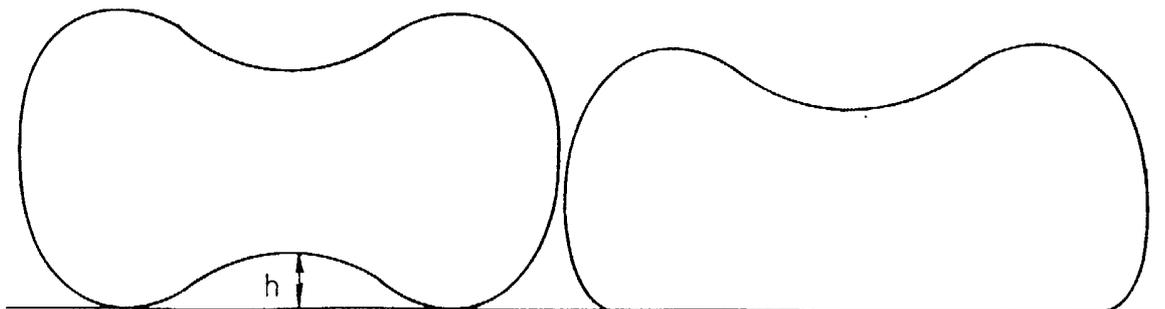


Fig. 3b

Fig. 3c