(19) **RU** (11) **2 099 443** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 25 C 3/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **4742064/25, 02.10.1989**

(30) Приоритет: **03.10.1988 US 252122**

(46) Дата публикации: **20.12.1997**

(56) Ссылки: **Сушков А.И., Троицкий И.А. Металлургия алюминия. - М.: Металлургия, 1965, с.397 - 399.**

(71) Заявитель:
Борден, Инк. (US)

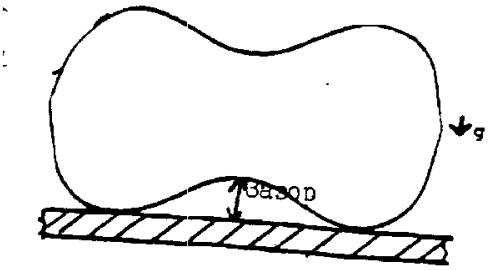
(72) Изобретатель: **Питчаия Чандрамоули[US]**

(73) Патентообладатель:
Борден, Инк. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО САМОСПЕКАЮЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОДА И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Использование: производство электродов для восстановления алюминия, получения карбида кальция, электрочугуна, ферросплавов и фосфора. Сущность изобретения: непрерывный самообжигающийся электрод получают из композиции, содержащей углеродный наполнитель, 6 - 20% связующего от массы наполнителя (фенольной новолачной смолы с минимальной температурой плавления 100°C и содержанием свободного фенола не более 4 мас.%), 20 - 50% пластификатора от массы наполнителя (этиленгликоля, триэтиленгликоля, или М-пиррола). В композицию можно ввести до 5% гексаметилентетраамина от массы связующего. Композицию перемещают через зону формирования электрода с получением вязкой массы, продвигают через зону спекания. Электрод однороден по структуре, эрозионно устойчив, выбросы в окружающую среду незначительны. 2 с. и 8 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 табл.



Фиг.1

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

(19) **RU** (11) **2 099 443** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 25 C 3/12**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **4742064/25, 02.10.1989**

(30) Priority: **03.10.1988 US 252122**

(46) Date of publication: **20.12.1997**

(71) Applicant:
Borden, Ink. (US)

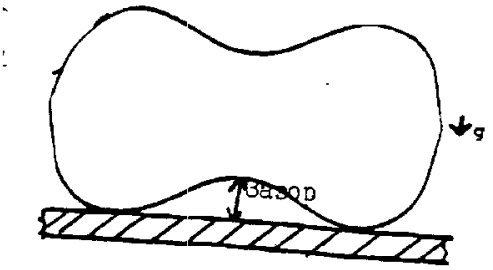
(72) Inventor: **Pitchaija Chandramouli[US]**

(73) Proprietor:
Borden, Ink. (US)

(54) METHOD OF PRODUCTION OF CONTINUOUS SELF-BAKING ELECTRODE AND COMPOUND FOR ITS REALIZATION

(57) Abstract:

FIELD: production of electrodes for reduction of aluminium, production of calcium carbide, electric iron, ferroalloys and phosphorus. SUBSTANCE: continuous self-baking electrode is produced of a compound containing a carbon filler, 6 to 20% of binder of the filler mass (phenolic novolack resign with a minimum melting point of 100 C and content of free phenol of not more than 4 mass percent), 20 to 50% of plasticizer of the filler mass (ethylene glycol, triethylene glycol or M-pyrrole). Up to 5% of hexamethylenetetramine of the binder mass may be introduced in the compound. The compound is moved through the zone of electrode formation with production of viscous mass, advanced through the baking zone. EFFECT: homogeneous structure, enhanced erosion resistance, reduced effluent into the environment. 10 cl, 3 dwg , 4 tbl



Фиг.1

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Изобретение относится к производству электродов по непрерывной технологии, разработанной Зодербергом. Согласно этой технологии самообжигающийся электрод получают непрерывно из мягкой углеродистой смеси, которая обжигается в той же печи, где используется.

Ввод массы осуществляют в верхний конец устройства формирования электрода. Масса представляет собой смесь углеродистого наполнителя и пекового связующего. Эта масса имеет достаточно высокую подвижность для прохождения ее через температурный перепад. Температура повышается по мере того, как масса достигает зоны электролитической камеры. В ходе этого перемещения масса обычно начинает отверждаться, превращаясь в продукт студенистой формации с потерей летучих веществ данная масса сохраняет термопластичность, не обладая слишком большой текучестью, приводящей к ее чрезмерному вытеканию. При перемещении масса достигает зону использования, в которой она отверждается, и достигается целостность электрода за счет уплотнения и графитизации связующего при воздействии рабочих температур электролитической камеры. В электролитической камере электрод не только практически используется, но и непрерывно расходуется.

Устройство для изготовления Зодербергоского электрода состоит из рифленого цилиндра из тонкого листового железа, в который набивается электродная масса. Верхний конец этого устройства наполняется сырой массой. Образуемый электрод, который проходит от каждого конца Зодербергоского устройства, непрерывно расходуется в печи. Время от времени установка работает таким образом, что позволяет электроду, образуемому в данной установке, спускаться вниз для замены того количества электрода, которое было израсходовано. Это позволяет массе, находящейся в верхней части установки, перемещаться вниз. В ходе осуществления данного процесса масса перемещается вниз, проходя через зону повышенной температуры, и за счет тепла от данной печи происходит обжиг массы. Таким образом, материал в Зодербергоском устройстве состоит из верхней части, имеющей форму подвижной массы, нижней части, являющейся обожженным твердым электродом, и промежуточной части, в которой масса постепенно превращается из подвижной массы в твердый обожженный электрод. Для удобства данная состоящая из трех частей конструкция в данной патентной заявке рассматривается как электрод, хотя, строго говоря, лишь нижняя обожженная часть действует как электрод. Цилиндрический держатель Зодербергоского устройства обычно является устройством водоохлаждаемого запорного типа. Он сконструирован таким образом, что позволяет электроду постепенно перемещаться с предварительно заданной скоростью или сдвигаться время от времени вниз и, таким образом, подводить необожженные части массы к зоне все более высокой температуры по мере того, как они приближаются к зоне все более горячей электролитической камеры. Такой сдвиг происходит при расслаблении зажимного приспособления держателя до тех пор, пока электрод не будет соскальзывать вниз под действием собственной силы тяжести. Такая манипуляция электрода может осуществляться, начиная от места, расположенного на некотором расстоянии от печи. Сдвиг электрода обычно осуществляется под полной нагрузкой. Работа электрода поддерживается в ходе всего процесса, так что электрический ток продолжает проходить через электрод. Электрический контакт поддерживается за счет скользящего контакта между держателем и кожухом электрода.

Термин "анод" используется в тех случаях, когда обожженный угольный или графитовый электрод используется в качестве анода в процессе электролиза, при получении алюминия или при электролизе, например, при электролизе солевого раствора; термин "электрод" относится к аналогичному изделию, используемому там, где основным назначением является пропускание электрического тока.

Скорость, с которой расходуется Зодербергоский электрод зависит от его конкретного применения, для которого он предназначен. Так, например, в печах для производства карбида кальция и ферросплавов скорость подачи электрода может находиться в пределах примерно от 4 дюймов (101,6 мм) до 20 дюймов (508 мм) в день. Обычно материалы, используемые для получения Зодербергоского электрода, представляют собой прокаленный антрацит как таковой или в смеси с прокаленным нефтяным коксом, и среднетемпературный нефтяной пек.

Зодербергоские электроды применяются при электролитическом получении алюминия. Анодная масса обычно изготавливается с использованием нефтяного кокса.

Способ Зодерберга может использоваться также для изготовления электродов, используемых в электропечах. Обычно эти электроды рассматриваются как электроды из искусственного графита (искусственные графитовые электроды). Масса для этих электродов приготавливается из низковольного угля или нефтяного кокса. Эти материалы измельчаются и прокаливаются для удаления летучих веществ, затем смешиваются со смолой или пеком, служащим в качестве связующего. Полученная масса затем может использоваться в способе Зодерберга для получения желаемого электрода, или же эта масса может быть подвергнута прессованию, продавливанию или формованию в пресс-форме с получением зеленого электрода, который обжигается, затем подвергается очистке и используется либо как таковой, либо подвергается мехобработке до желаемой формы для специального использования. Полученные таким путем электроды обычно имеют худшие характеристики, чем предварительно обожженные электроды, в отношении плотности, пластичности, электрических свойств и т.д.

Зодербергоские электроды используются в основном для восстановления алюминия, производства карбида кальция, производства чушкового электрочугуна, для обработки

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

купферштейна и других типов ферросплавов и для операции плавки. Они используются также для производства фосфора.

Материал зеленого наполнителя, из которого получают Зодерберговские электроды, могут иметь содержание летучих веществ в пределах от 5 до 15% Так, для нефтяного кокса типичное содержание летучих веществ составляет 10% В операции прокалки происходит удаление углеводородов и кокс уменьшается в объеме за счет усадки, что приводит к увеличению его плотности. Потеря массы может составлять 25% или более. Если сырой (зеленый) материал не прокален, то выделение летучих веществ и усадка происходят в ходе образования электрода, и это может привести к растрескиванию.

Согласно способу Зодерберга, который практически используется в настоящее время, электродная масса приготавливается из электропрокаленного антрацита, каменноугольного пека и антраценового масла в качестве связующего. При изготовлении массы количество прокаленного антрацита обычно находится в пределах примерно от 65 до 70 мас. баланс приходится на каменноугольный пек и антраценовое масло.

Обычно при осуществлении способа Зодерберга в связующих используется вплоть до 30 35 мас. каменноугольного пека. Такое высокое содержание пека приводит к чрезмерному выделению дымовых газов и к потере летучих, что, в свою очередь, приводит к слабой целостности электродов. Кроме того, каменноугольный пек подвергают воздействию высоких давлений и обладает канцерогенностью, обусловленной такими летучими компонентами, как "пирен". Выделение этих компонентов более отчетливо наблюдается при осуществлении способа Зодерберга главным образом за счет жестких режимов работы, вызывающих образование газов в данном процессе.

Таким образом, процессы согласно способу Зодерберга осуществляются при высоких давлениях с использованием либо обширных средств контроля окружающей среды, требующих чрезмерно высоких издержек, либо альтернативных способов, таких как способ предварительно обожженного электрода, который требует дополнительных капиталовложений, реконструкции и переоборудования дорогостоящих установок, либо безопасных для окружающей среды систем связующего, так, чтобы при этом не снижался выход углерода связующего электродов. Ввиду этих недостатков способ Зодерберга становится нежелательным. Однако, даже в случае использования предварительно обожженных анодов, существуют недостатки, такие как пористость, которая является основной проблемой, требующей ограничения контроля для устранения окисления и максимального использования углерода.

Для устранения этих недостатков были предложены некоторые фурфуриловые спирты и/или фурфуроловые смолы для использования в пековых связующих при изготовлении Зодерберговских электродов. Обычно смола не только выполняет функцию связующего, но и правильно выбранная смола (связующее), сохраняя пластические свойства каменноугольного пека, должна обеспечивать получение аналогичных значений углеродного остатка и структуры в процессе отверждения и пиролиза. Фурфуриловый спирт и фурфуроловые смолы обеспечивают получение термоотвержденных структур при нагревании в диапазоне от 200F (93°C) до 500F (260°C) и теряют свою текучесть и/или пластичность за пределами указанных температур. Кроме того, как фурфуроловый, так и фурфуриловый спирт являются летучими мономерами, и оба эти соединения являются вредными и токсичными. Следовательно, успешное использование указанных связующих в промышленных целях очень ограничено.

Масса, которая используется для обычного изготовления Зодерберговских электродов, может непосредственно вливаться в электродное устройство. Кроме того, она может отливаться в блоки или другие формы для отгрузки и практического использования. При комнатной температуре такие блоки отверждаются и их легко транспортировать. При нагреве таких блоков до температуры примерно 250°F (121°C) пастообразная консистенция сохраняется, так что паста может легко течь, как это требуется в Зодерберговском оборудовании.

Короче говоря, изготовление анодов способом Зодерберга является старым способом и в настоящее время он рассматривается как экономически неэффективный. Однако изготовители алюминия во всем мире все еще осуществляют ряд операций получения алюминия с использованием способа Зодерберга. Аноды, используемые в способе Зодерберга, имеют содержание пека как связующего в количестве 25 30% и вызывают проблемы загрязнения окружающей среды. Эти проблемы возникают главным образом в зоне выделения токсичных паров в местах расположения электролитической камеры. Эти проблемы вызывают необходимость контроля паров и обеспечения должной защиты. Промышленность сталкивается с двумя альтернативами: установка дорогостоящих систем контроля загрязнений, что связано со значительными капиталовложениями; или разработка безопасных для окружающей среды и эффективных связующих.

Фиг. 1, 2 и 3 касаются испытания композиции на ее пригодность для использования в качестве сырьевой композиции для Зодерберговских электродов. Испытание включает профилирование и прессование части композиции в стандартную заготовку в форме "собачьей кости" согласно ASTM, размещение этой заготовки в форме собачьей кости на плоской поверхности, нагрев этой заготовки при температурных условиях процесса Зодерберга и исследование термообработанной заготовки в форме "собачьей кости".

На фиг. 1 представлено схематическое изображение "собачьей кости" согласно ASTM, располагающейся на плоской пластине. Две поверхности "собачьей кости", изготовленной из композиции, отвечающей данному изобретению, остаются на пластине. Максимальная высота по вертикали под "собачьей костью", между двумя поверхностями "собачьей кости", которые

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

лежат на пластине, обозначается как высота зазора.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение, на котором показана термически обработанная "собачья кость", изготовленная из композиции, которая не соответствует композиции данного изобретения (дефектная композиция). Эта "собачье кость" была подвергнута термообработке в печи, и после нагрева до температуры Зодерберговского электрода все еще наблюдался зазор измеримой высоты. Это означает, что данная "собачья кость" не обладает должной текучестью, и масса отверждается. Следовательно, композиция, используемая для данной "собачьей кости", не обладает подходящими характеристиками текучести и не может быть использована для изготовления Зодерберговских электродов.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение термически обработанной "собачьей кости", изготовленной из композиции, которая, по всей вероятности, является вполне пригодной (то есть успешной композицией). "Собачья кость" была подвергнута термической обработке в печи и проявила полное оседание. Не обнаружено никакого зазора. Таким образом, данная композиция должна иметь подходящие характеристики текучести, позволяющие использовать ее для изготовления Зодерберговских электродов.

Настоящее изобретение основано на использовании в Зодерберговском способе массы, которая включает в качестве отверждаемого связующего фенольную новолачную смолу с высокой пластичностью, но это нежелательно, поскольку такие смолы, как правило, дают более низкий выход остаточного углерода (коксового остатка) при пиролизе. Кроме того, смолы с низкой точкой плавления легколетучи (особенно мономеры, димеры и тримеры) и могут переноситься воздухом, что вызывает проблему загрязнения окружающей среды.

Можно, хотя это нежелательно, использовать некоторое количество пека в связующем вместо некоторого количества новолачной смолы. Хотя в общепринятой практике работы с фенольными смолами новолачные смолы (которые являются термопластичными) обычно используются в комбинации с гексаметилентетрамином (гекса) и/или термоотверждающимися фенольными резольными смолами, служащими в качестве отверждающих агентов с целью придания этим смолам термореактивности, но такие композиции имеют тенденцию превращаться в очень твердую массу сразу же после воздействия температуры 100°C и выше и они не обладают подвижностью.

Впервые было обнаружено, что при использовании таких новолачных смол как таковых и при правильном выборе молекулярного веса (точки плавления) можно получить подходящую композицию, пригодную для применений, основанных на использовании способа Зодерберга. Такие композиции дают сопоставимый, а иногда даже еще более высокий выход углерода, чем каменноугольный пек. Было также обнаружено, что некоторые новолачные смолы могут использоваться с ограниченными количествами гексаметилентетрамина (гекса) и при этом будут все еще сохранять термопластичные свойства, которые необходимы.

Так, например, при использовании подходящих новолачных смол с точкой плавления более 100 °C значение коксового остатка составляет 50% при пиролизе этих смол в инертных условиях при температуре до 800°C (1472°F). Такое значение кокосового остатка (выход углерода) сопоставимо с величиной коксового остатка, подвергнутого пиролизу каменноугольного пека. Кроме того, было найдено, что данные смолы сохраняют свою подвижность и пластичность при высокой температуре в присутствии небольших количеств отверждающего агента, такого, как гексаметилентетрамин, составляющих 5% или менее, и наиболее предпочтительно 1,5% или менее (в расчете от массового количества фенольной новолачной смолы). Такие композиции способствуют повышенному сохранению углерода в процессе пиролиза. Подходящими отверждающими агентами являются формальдегидные доноры, такие как параформальдегид и трисаминогдироксиметан, а также гексаметилентетрамин. Гексаметилентетрамин является предпочтительными отверждающим агентом.

В результате использования в принятой ранее практике каменноугольного пека и связующих имело место выделение вредных газов и резкого запаха. Новолачные смолы, используемые согласно данному изобретению, изготавливаются таким образом и характеризуются тем, что содержание свободного фенола (в форме мономера) смол составляет менее 4 мас. и предпочтительно менее 2 мас. в расчете на твердые компоненты смол. Это существовавшая ранее проблема выделения вредных газов может быть в значительной мере разрешена.

Хотя новолачные смолы могут использоваться как таковые, в существующей практике желательно выбирать для практического использования пластификатор с высокой температурой кипения, такой, как гликоли с высокой температурой кипения, простые гликолевые эфиры, сложные эфиры, двухосновные сложные эфиры, пирролидоны, ароматические спирты, такие как циклогексанолы, антраценовое масло и т.д. Можно также использовать полимерные гликоли, такие, как полиэтиленоксиды и их производные. Пригодная для данной цели композиция на основе полимерного гликоля выпускается в продажу фирмой "Юнион Карбайд Корпорейшн" под торговым названием "Карбовакс". Эти пластификаторы помогают сохранить пластичность и текучесть массы при прохождении ее через различные температурные зоны системы подвода Зодерберговского анода. Предпочтительные пластификаторы должны иметь точку кипения примерно 200°C (392°F) или более, и содержание пластификатора обычно поддерживается равным 50% или менее в расчете от общего массового количества связующего. Наиболее предпочтительное содержание пластификатора поддерживается равным 20 40 мас. При выборе содержания пластификатора следует принимать в расчет выделение летучих веществ, содержание углерода и текучесть как критически важные

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

факторы. Примерами гликолей с высокой температурой кипения являются этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Предпочтительными гликолями являются диэтиленгликоль и триэтиленгликоль.

В то время как при использовании каменноугольного пека в качестве отверждаемого связующего в способе Зодерберга существует опасность загрязнения окружающей среды, при выборе новолачных смол согласно настоящему изобретению для использования их в качестве отверждаемого связующего в количествах, необходимых для практического применения, проблемы загрязнения окружающей среды и канцерогенной опасности, существующие в случае использования каменноугольного пека, сводятся к минимуму.

Композиции, получаемые согласно настоящему изобретению, могут использоваться в форме покрытых смолой свободно перемещаемых гранул, которые при необходимости вводятся непосредственно в устройство, используемое для получения Зодерберговского электрода. В данном случае смола предпочтительно покрывает поверхность частиц углеродистого наполнителя. Как возможный вариант, для удобства отгрузок очень часть покрытые смолой гранулы могут предварительно профилироваться путем продавливания, прессования или формования в пресс-форму с получением твердых предварительно сформированных блоков или профилированных заготовок, которые легко транспортируются, хранятся, отгружаются и практически используются, причем смола в таких случаях служит в качестве связующего и обеспечивает механическую прочность этих зеленых (необожженных) заготовок. Эти профилированные заготовки или блоки сначала помещаются в устройство непосредственно для получения Зодерберговских электродов, и по мере того, как блоки все ближе и ближе подходят к источнику тепла, они размягчаются и становятся текучими, заполняя внутреннюю часть указанного устройства.

Термин "углеродистый наполнитель", используемый в данном описании, относится к материалу, содержащему порошкообразный углерод, который используется для получения композиций, отвечающих настоящему изобретению.

Твердый порошкообразный углеродистый наполнитель может представлять собой прокаленный антрацит, нефтяной кокс или какой- либо другой малозольный углеродистый материал. Очень желательно низкое содержание примесей в этом углеродистом наполнителе. Очень важны чистота и электросопротивление анода или другого электрода, получаемого способом Зодерберга. Так, осуществляется строгий контроль смол для того, чтобы обеспечить связующие, практически не содержащие нежелательных серы, натрия и других аналогичных компонентов.

Углеродистый наполнитель представляет собой предпочтительно подвергнутый классификации коксовый наполнитель. Так, этот наполнитель может представлять собой смесь тонких частиц, грубых частиц и промежуточных частиц. Обычно все эти частицы должны иметь размеры в пределах от 4 меш до 200 меш по стандартному американскому ситу (от 0,074 мм до 4,76 мм). Однако желательно, чтобы эта смесь сортировалась таким образом, чтобы тонкие фракции составляли примерно 40% наполнителя и чтобы эти фракции проходили через сито 100 меш (0,149 мм) и удерживались на сите 14 меш (1,41 мм). Промежуточная фракция частиц составляет баланс, и эта фракция состоит из промежуточных частиц размерами в диапазоне от тонких до грубых частиц.

Углеродистый наполнитель может включать также заполняющие материалы, такие как угольный порошок, графитовый порошок или их смеси. Эти заполняющие материалы должны иметь размеры частиц порядка 325 меш или близкие к ним, но должны находиться в пределах примерно от 200 до 325 меш (от 0,044 мм до 0,074 мм). Такие тонкие частицы облегчают уплотнение материала и получение высокоплотных заготовок.

Для некоторых целей в смесь могут быть введены в небольшом количестве угольные частицы. В некоторых случаях может быть желательным также введение порошкообразного углерода, порошкообразного графита или их смеси. Обычно порошкообразный углерод вводится в углеродистый наполнитель в достаточно большом количестве для получения электродов. Из практических соображений порошкообразный углерод и порошкообразный графит не должны использоваться, поскольку они не обеспечивают получение электрода с желаемыми электрическими свойствами при вводе их в экономически желаемых количествах. Такие порошки должны использоваться в смеси с коксовыми частицами.

Так, например, для изготовления анода углеродистый наполнитель должен включать нефтяной кокс, антрацитовый кокс или их смеси. Размер частиц должен находиться в пределах от 4 меш до 200 меш (от 0,074 мм до 4,76 мм). Порошкообразный графит или порошкообразный углерод должны вводиться в наполнитель для улучшения электрических свойств для повышения плотности, и количество их должно составлять примерно 10 мас. от углеродистого наполнителя. Выбор таких материалов предоставляется специалистам по изготовлению анодов, катодов и электродов.

Предпочтительный способ изготовления анодов, катодов и электродов заключается в покрытии углеродистого наполнителя в результате использования горячего расплава новолачной смолы. Однако может использоваться также хлопьевидная смола. Кроме того, может использоваться новолачная смола в форме раствора в низкокипящем (высококипящем растворителе, в форме дисперсии) эмульсии. При использовании в форме раствора в низкокипящем растворителе или в форме дисперсии (эмульсии) следует соблюдать предосторожности, чтобы в смесителе до использования в Зодерберговском устройстве или до формования и уплотнения были удалены все низкокипящие продукты.

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Если используется горячий расплав новолачной смолы, то подходящий смеситель, такой как смеситель Мюллера, смеситель Симсона, или роликовый смеситель типа Лэйса, или смеситель высокоинтенсивного перемешивания типа Эйриха обычно заполняется углеродистым наполнителем, который нагревается до температуры, близкой или превышающей температуру горячего расплава смолы. Этот смеситель включается и в него вводится расплавленная смола. Конечный продукт имеет предпочтительно форму свободно текучих гранул, но если должны быть получены блоки или профилированные заготовки, то конечный продукт может быть в виде пастообразной массы, которая заливается в формы, вибрационно уплотняется, трамбуется, прессуется или продавливается в желаемую форму или профилированную заготовку.

Если смола имеет хлопьевидную форму, то она может вводиться в смеситель Мюллера в нагретый углеродистый наполнитель, и там она будет плавиться и течь, покрывая отдельные частицы. В этом случае конечный продукт может быть в форме свободно текучих гранул или массы, которая будет вливаться в форму для получения блоков.

Частицы углеродистого наполнителя могут быть также покрыты при использовании раствора смолы в летучем растворителе или эмульсии/дисперсии новолака. Это технически доступно, но требует извлечения и/или удаления влаги. Для обеспечения требуемых характеристик электрода, таких как плотность, пористость, механическая прочность, а также электрические и химические свойства, предпочтительными новолачными смолами являются такие смолы, которые имеют точку плавления выше 100°С, и наиболее предпочтительно в пределах от 110 до 130°С. Могут использоваться смолы с точками плавления в пределах от 130 до 170°С, но такие высокие температуры плавления смол влекут за собой увеличение стоимости за счет повышенного расхода энергии, а также проблемы, связанные с обработкой и транспортировкой.

Используемая новолачная смола должна иметь точку плавления не менее 100 °С, и предпочтительно не менее 110°С. Чем выше точка плавления, тем больше коксовое число, то есть тем больше углерода остается в карбонизованном продукте после процесса пиролиза. Новолачное покрытие на частицах наполнителя должно иметь низкое содержание летучих, причем общее содержание летучих не должно быть более чем 5 мас. от количества смолы, не более чем 4 мас. от количества свободного фенола, и более предпочтительно общее содержание летучих должно быть не более 2 мас. от количества смолы, и не более чем 2 мас. от свободного фенола. Содержание (правильнее выход) летучих измеряется при температуре 135°С. Это стандартное испытание, принятое для фенольных смол, и в нем определяется истинное содержание твердых компонентов. Выбор смолы будет зависеть от конкретного конечного использования изделия, которое должно быть изготовлено.

Смоляное покрытие может включать вещества иные, чем фенольная смола или смолы. Обычно количество твердых компонентов смолы в покрытии составляет от 6 до 20% в расчете от массы углеродистого наполнителя, и предпочтительно от 10 до 17 мас. Смола, используемая для получения анодов, обычно состоит из новолачной смолы предпочтительно в форме горячего расплава, хотя может использоваться и хлопьевидная смола. Могут использоваться также новолачные смолы в других описанных выше формах. Более предпочтительно использование новолака в форме горячего расплава или в форме хлопьев в сочетании с предпочтительным высококипящим растворителем, таким как ди- или триэтиленгликоль. Кроме того, может быть использована смола с высокой точкой плавления в форме раствора в высококипящем растворителе. Новолачная смола может включать подходящее, но небольшое количество (предпочтительно менее чем 2 мас.) гексаметилентетраминового или аналогичного формальдегидного донора.

При приготовлении рецептуры композиции для использования в способе Зодерберга следует следить за тем, чтобы достигался баланс необходимых свойств. Так, свойства, которые должны быть достигнуты над зоной обжига, совершенно отличны от свойств, которые необходимы под зоной обжига. В верхней части электрода, над зоной обжига, композиция должна иметь хорошие пластичность и текучесть. Очень важно, чтобы композиция становилась текучей по мере того, как она становится нагретой, для заполнения должным образом кожуха Зодербергского устройства. Очень важно также, чтобы по мере того, как композиция становится текучей, она не разделилась на отдельные компоненты, а чтобы оставалась гомогенной. Обычно текучесть над зоной обжига может контролироваться путем соответствующего регулирования рецептуры и, в частности, путем регулирования отношения смола/пластификатор. При выборе для использования лишь одной смолы желателен выбор таких смол, которые обеспечивают получение хорошо текучей пастообразной массы. Обычно количество связующих (то есть смолы, пластификатора и других присадок, используемых в массе) должно быть настолько низким, насколько это практически возможно.

Под зоной обжига направляемая вниз часть электрода является рабочей частью электрода, то есть той частью, которая проводит электрический ток. Физические свойства твердого углеродного материала в нижнем конце электрода являются критически важными для обеспечения правильной работы электрода.

Ряд свойств нижнего обожженного электрода имеет исключительно важное значение для правильной работы электрода. Этими свойствами являются низкое электросопротивление, высокая механическая прочность, низкий модуль Юнга, низкое термическое расширение, высокая теплопроводность и высокая стойкость к окислению. Все эти свойства могут контролироваться за счет правильного подбора рецептуры, из которых изготавливается электрод.

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Электросопротивление и теплопроводность электродов являются очень важными характеристиками в отношении генерации и распределения тепла в электродах. Эти свойства очень важны также в отношении температурного профиля в любой горизонтальной плоскости, проходящей через электрод в процессе его работы.

Желаемый процесс горячего покрытия состоит из следующих этапов: углеродистый наполнитель, предпочтительно прокаленный антрацит, в тонкоизмельченной форме нагревается до температуры в пределах примерно от 175 до 200°С, и затем подается в смеситель Мюллера с обогревом для поддержания повышенной температуры. Затем выбранная хлопьевидная новолачная смола распределяется по наполнителю насколько возможно равномерно с одновременным перемешиванием, гарантирующим равномерное плавление смоляных хлопьев и покрытие частиц наполнителя расплавленной смолой, безусловно, в холодный или горячий наполнитель можно вводить выбранную расплавленную фенольную новолачную смолу, пригодную для использования согласно данному изобретению.

Для покрытия частиц наполнителя возможно также использование новолачной смолы в форме раствора в низкокипящем растворителе или в форме дисперсии/эмульсии. Однако в этих случаях следует тщательно следить за тем, чтобы низкокипящие продукты были полностью удалены до использования массы в устройстве Зодерберга. Кроме того, согласно предпочтительному принципу осуществления данного изобретения можно использовать раствор новолака в высококипящем пластификаторе/растворителе. При использовании такого раствора покрытие наполнителя может осуществляться с использованием либо горячих, либо холодных частиц наполнителя.

После ввода в смесь всей смолы перемешивание продолжается для равномерного покрытия частиц наполнителя.

При желании в смеситель Мюллера может быть введен гекса в виде водного раствора. Кроме того, гекса может быть введен в виде твердого, но порошкообразного гранулированного материала указанным образом. Он вводится предпочтительно в сухой наполнитель и равномерно диспергируется до перемешивания со смолой.

Для контроля плотности может использоваться пластификатор, выбранный из числа спиртов, гликолей и т.д.

Для использования свободно текучего гранулированного продукта из смесителя Мюллера он может вводиться в гранулированной форме в кожух Зодерберговского устройства. Кроме того, он может быть сформован либо путем изостатического, либо путем компрессионного прессования, либо путем вибрационного прессования, либо путем продавливания с получением желаемой формы для ввода в устройство Зодерберга. Такие профилированные заготовки или блоки при прохождении их через устройство Зодерберга вниз начинают течь при нагревании, приобретая форму, соответствующую внутренней поверхности устройства Зодерберга.

Для более подробной иллюстрации данного изобретения ниже приводится описание со ссылкой на несколько примеров. В этих примерах и в других частях текста данной заявки проценты являются массовыми, если не указано особо, и температуры выражены в градусах Цельсия, если не указано особо.

Во всех изложенных ниже примерах наполнитель представляет собой прокаленный нефтяной кокс в виде смеси частиц различного размера, включая тонкие частицы, состоящие из коксовой мелочи, частицы промежуточного размера и грубые частицы. Тонкие частицы (коксовая мелочь) это частицы наполнителя, которые проходят через сито 100 меш (0,149 мм), но остаются на сите 200 меш (0,074 мм).

Промежуточные частицы определяются как частицы наполнителя, которые проходят через сито 14 меш (1,41 мм), но остаются на сите 100 меш (0,149 мм). Грубые частицы определяются как частицы наполнителя, которые проходят через сито 4 меш (4,76 мм), но остаются на сите 14 меш (0,163 мм). Указанные сита это американские стандартные сита.

Во всех примерах осуществляется процесс холодного покрытия. Процесс холодного покрытия заключается во вводе углеродистого наполнителя в смеситель Хобарта и перемешивании его с новолачной смолой, пластификатором и, в некоторых случаях, с гекса. Перемешивание осуществляется до тех пор, пока не получается равномерное покрытие и не образуется пастообразная масса.

Все эти массы затем используются для получения заготовок в виде "собачьей кости" согласно АСТМ. В каждом случае 100 г массы вводится в полость формы и прессуется в прессе Вабаша с получением заготовки в виде "собачьей кости". Используется 12-тонный пресс (5- дюймовый плунжер (127 мм) и цикл прессования составляет 60 с.

После изготовления заготовок в форме "собачьей кости", как описано выше, они удаляются из формы и помещаются на плоскую поверхность и подвергаются воздействию повышенных температур в муфельной печи. В ходе этой обработки в печи поддерживается атмосфера азота. Форма стандартной "собачьей кости" иллюстрируется на фиг. 1. Каждая стандартная "собачья кость" имеет две поверхности контакта с плоской поверхностью, на которой эта заготовка размещалась до воздействия повышенной температуры.

Зазор под каждой "собачьей костью" после расположения ее на поверхности имеет стандартный максимальный размер (высоту) равный 8 мм.

Во всех испытаниях в каждом примере, за исключением специально указанных, используемый углеродистый наполнитель состоит из примерно 33% тонких частиц, 47% промежуточного размера и 20% грубых частиц. Во всех примерах пластификатор используется в смеси с новолачной смолой в соотношении 60 частей новолачной смолы на 40 частей пластификатора. Процент гекса в

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

данных примерах в случае его использования основан на массовом количестве твердых компонентов фенольной смолы. Процент свободного фенола в новолачной смоле основан на количестве новолачной смолы. Процент свободного фенола определяется методом газовой хроматографии.

Пример 1.

Данный пример иллюстрирует полезное использование фенольных новолачных смол с высокой точкой плавления как связующих для масс с коксовым наполнителем, используемых в качестве композиции, подаваемой на процесс Зодерберга.

При осуществлении способа Зодерберга критически важной является текучесть связующего в подаваемой композиции. Цель данного примера показать характеристики текучести различных масс при использовании различных новолачных смол, различных пластификаторов и различных количество гекса.

В каждом цикле приготавливается масса и прессуется в заготовку в форме "собачьей кости". Затем эти заготовки удаляются из пресса и помещаются в муфельную печь. Во всех испытаниях эти "собачьи кости" подвергаются нагреву в печи при температурах вплоть до 500°С в течение примерно 30 мин, и наблюдаются характеристики текучести в течение всего времени. Желательно оседание данной заготовки после воздействия тепла в данной печи. Текучесть не рассматривается как дефект. Когда визуально определено, что "собачья кость" стала твердой и уже больше не деформируется, температура, при которой происходит это отверждение, регистрируется как температура повреждения. Полное оседание данной заготовки, то есть нулевое значение зазора, показывает, что данная пастообразная масса пригодна для использования в электроде Зодерберга.

В табл. 1 представлены результаты испытания согласно данному примеру. Подробное описание каждой смолы дается в примечаниях, относящихся к данной таблице. Каждая используемая новолачная смола имеет буквенное обозначение. После удаления каждой заготовки в форме "собачьей кости" из печи проводится их исследование и результаты записываются, как указано ниже.

Примечание к табл. 1:

[x] в расчете на твердые компоненты смолы, выражен как процент от суммы твердых компонентов смолы плюс наполнителя;

[xx] Метакрезол.

(1) Смолы A, B, C, D и E являются промышленно выпускаемыми смолами.

Смола F является экспериментальной смолой. Ниже дается описание каждой смолы:

(A) Новолачная смола с температурой плавления примерно 90 °С, выпускаемая промышленностью в виде 65%-ного раствора твердых веществ в этиленгликоле с вязкостью при температуре 25°С, равной 4500 6500 сантипауз и с содержанием свободного фенола 6 10%

(B) Новолачная смола, аналогичная описанной выше, имеющая структуру полимера, за исключением той, которая выпускается в виде 70 75%-ного раствора твердых компонентов в этиленгликоле с вязкостью 20 000 40 000 сантипауз (содержание гликоли примерно 20%).

(C) Новолачная смола с температурой плавления 110 115°С с содержанием фенола максимум 3,0% компаундированная с гекса в количестве 9% и измельченная до порошка, 98% которого проходит через сито 200 меш (0,074 мм).

(Д) Новолачная смола с содержанием фенола < 0,1% с точкой плавления 85 - 90% выпускаемая в продажу в хлопьевидной форме, измельчения до порошка, 98% которого проходит через сито 200 меш (0,074% мм).

(E) Промышленная новолачная смола с содержанием фенола < 2,0% в с точкой плавления 115 120 °С, выпускаемая в продажу в виде порошка, 98% которого проходит через сито 200 меш (0,074 мм).

(F) Экспериментальная метакрезолформальдегидная новолачная смола с содержанием свободного метакрезола <0,5% и с точкой плавления в пределах 140 150°С, измельченная до порошка, 98% которого проходит через сито 200 меш (0,074 мм).

(2) Используемые пластификаторы являются следующими продуктами:

ЭГ -этиленгликоль (точка кипения 198 °С);

ТЭГ триэтиленгликоль (точка кипения 287 °С);

МП метилпиррол (а именно N метилпирролинон, точка кипения 202 °С);

ДБЕ-4 композиция двухосновного сложного эфира, выпускаемая фирмой Дюпон: диметилсукцинат (точка кипения 196 °С).

(3) Примечания:

1. Сильный запах фенола
2. Слабая деформация профилированной заготовки
3. Очень слабая деформация
4. Более высокая целостность (слабое расширение)
5. Сухая хлопьевидной формы (возможно испарение смолы)
6. Более высокая целостность
7. Равномерное оседание (отсутствие зазора).

Результаты, полученные при использовании смолы согласно примеру 1.

Если "собачья кость" имеет пластичность, оставшуюся после того, как она была нагрета до температуры примерно 500°С, то такая смола, используемая в данной заготовке, рассматривается как наиболее пригодная для композиции Зодерберговского электрода.

В экспериментах с использованием смол A, B или D (точки плавления ниже 100°С были определены нежелательные температуры повреждения (температуры значительно ниже 500°С), несмотря на используемые содержания гекса.

В экспериментах с использованием смол C, E и F (точки плавления выше 100 °С) были определены нежелательные температуры повреждения при использовании гекса в количестве 9% Однако возможно достижение желаемой пластичности при 500°С, если количество используемого гекса составляет 2% или менее с одновременным использованием в некоторых случаях более высококипящего пластификатора.

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

И в заключение, результаты, полученные в данном эксперименте, показывают, что новолаки с более высоким молекулярным весом вместе с высококипящими растворителями и вместе с небольшим количеством гекса или при его отсутствии придают пластичность и текучесть пастообразной смеси при воздействии температуры примерно 500°С, то есть температуры, которая обычно имеет место при осуществлении способа Зодерберга. Следовательно, эти новолаки вместе с высококипящими растворителями и с небольшим количеством или при отсутствии гекса будут вполне пригодны для использования в качестве связующего для Зодербергоских электродов.

Пример 2.

Эксперименты, приводимые согласно данному примеру, имеют цель дать более четкую количественную оценку аспектов текучести и пластичности пастообразных смесей при воздействии на них повышенных температур. Смесь коксового наполнителя в основном такая же, что использована в примере 1. Процессы смешивания, перемешивания и прессования аналогичны этим же процедурам, описанным в примере 1. Во всех случаях согласно данному примеру заготовки в форме "собачьей кости" подвергались испытанию на характеристики текучести при температуре примерно 500°С в течение 30 мин. В каждом случае данные заготовки в форме "собачьей кости" после удаления из печи охлаждались, укладывались на плоскую поверхность и осуществлялся замер величин зазора в центре этой заготовки. Чем меньше измеренное значение зазора, тем лучше характеристика пластичности и текучести массы.

Максимальная величина зазора, составляющая 8 мм, означает отсутствие текучести (то есть не происходит изменения размеров "собачьей кости" от ее холодно прессованного состояния). Такая масса рассматривается как непригодная для использования в способе Зодерберга. Нулевое значение зазора является показателем пригодности данной композиции.

Результаты эксперимента согласно данному примеру приведены в табл. 2.

Примечание к табл. 2.

(1) Описание каждой смолы приводится ниже:

G: Новолачная порошкообразная смола с точкой плавления 105 110°С и с содержанием свободного фенола 3,5% Порошок проходит через сито 200 меш (0,074 мм) в количестве примерно 98%

E и F: эти смолы описаны в примере 1.

(2) В расчете на твердые компоненты смолы; выражен как процент от суммы твердых компонентов смолы плюс наполнителя.

Примечание: в эксперименте согласно данному примеру используется пластификатор триэтиленгликоль.

Отношение смолы к пластификатору то же, что и в примере 1 (то есть 60: 40).

Результаты, получаемые в примере 2.

В примере 2 приведены испытания трех смол с точками плавления более 100 °С. Смола F, смола с наибольшим диапазоном температуры плавления (140 - 150 °С) пригодна для использования в способе Зодерберга независимо от того, содержит она гекса (в количестве 4%) или нет. Смола E следующая за ней смола по высокому диапазону точки плавления (115 120 °С) пригодна для использования в способе Зодерберга, если гекса не используется, но непригодна, если гекса используется в количестве 4% Смола F с более низким диапазоном точки плавления (105 110 °С) менее пригодна для способа Зодерберга при использовании ее с измеримыми количествами гекса.

Из данных примеров следует, что новолачные смолы с точкой плавления более 100°С, при использовании их в смеси с триэтиленгликолем и гекса в количестве 2% или менее служат в качестве хороших связующих для пастообразных композиций Зодерберга, поскольку пастообразные массы, приготовленные из этих связующих, имеют прекрасные характеристики текучести при температурах 500°С.

Пример 3.

В данном примере наполнитель состоит из 10% грубых частиц, 58% частиц промежуточного размера и 32% тонких частиц. Содержание фенольной смолы составляет 15% от наполнителя плюс твердых компонентов смолы. Отношение количества фенольной смолы к количеству триэтиленгликоля составляет 60:40. Процессы смешивания, перемешивания и прессования осуществляются таким же образом, как описано в примере 1. Во всех экспериментах данного примера заготовки в форме "собачьей кости" подвергаются испытанию на характеристики текучести при температуре примерно 500°С в течение 30 мин. В каждом случае заготовки в форме "собачьей кости" после удаления их из печи охлаждаются, укладываются на плоскую поверхность и измеряется величина зазора в центре заготовки. Чем меньше величина зазора, тем лучше характеристики пластичности и текучести массы.

Результаты испытаний согласно данному примеру приведены в табл. 3.

Результаты, полученные в примере 3.

В примере 3 осуществлена обработка смолы A, смолы с низкой точкой плавления (90°С) и смолы E, смолы с высокой точкой плавления (115 - 120°С) и еще раз показано, что смола с низкой точкой плавления непригодна для использования в способе Зодерберга, независимо от того, используется ли высокое или нулевое количество гекса, и еще раз показано, что смолы с высокой точкой плавления непригодны для использования в способе Зодерберга при содержании в них гекса вплоть до 9%

Можно сравнить испытания со смолой E согласно примеру 2 с испытаниями со смолой E согласно примеру 3 (хотя состав наполнителя используется с несколькими различным процентным содержанием). Пример 2 показывает, что смола E вполне удовлетворительна для использования в способе Зодерберга, если не используется гекса, в то время как пример 3 показывает, что смола E неудовлетворительна для использования в способе Зодерберга, если содержание гекса составляет 9%

Пример 4.

В данном примере показана связь между

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

коксовым числом и молекулярным весом полимера (точкой плавления) и степенью отверждения (влияние содержания гекса). При получении Зодербергоских масс предпочтителен каменноугольный пек с величиной коксового остатка 45% или более.

Результаты испытаний согласно данному примеру показаны в табл. 4.

Результаты, полученные в примере 4.

Новолачные смолы согласно данному примеру с точкой плавления более чем 100 °С имеют коксовое число, равное или превышающее коксовое число каменноугольного пека. При использовании гекса кокосовое число увеличивается. Данный пример показывает, что использование новолачных смол с точкой плавления более чем 100°С вместо каменноугольного пека в массе Зодерберга является очень успешным и обеспечивает получение электрода с повышенным коксовым числом.

Выводы, сделанные на основе данных примеров.

Отвечающая требованиям Зодербергоская масса может быть изготовлена с использованием новолачной смолы в качестве связующего данной массы, если эта новолачная смола имеет точку плавления 100°С или выше, предпочтительно в пределах от 110 до 140°С. Новолак может использоваться вместе с небольшим количеством гексаметилентетрамина (равным или меньшим, чем 5 мас. от количества твердых компонентов смолы). Было установлено, что количество гексаметилентетрамина должно составлять 3% или менее, предпочтительно 1,5 - 2,5% В примере 1 продемонстрировано, что при необходимости получения массы, отвечающей требованиям Зодербергоского электрода с использованием новолачной смолы в качестве связующего, эта новолачная смола должна иметь содержание фенола менее чем 6% Было установлено, что предпочтительное содержание свободного фенола в новолачной смоле должно составлять не более чем 4%

Настоящее изобретение обеспечивает ряд очень важных преимуществ в тех производствах, где находят применение Зодербергоские электроды. Плотность электрода непосредственно связана с такими свойствами, как механическая прочность, эрозионная стойкость, электросопротивление и расход углерода. Электроды, изготовленные согласно данному изобретению, имеют лучшие свойства, чем электроды, изготовленные с использованием охлажденного каменноугольного пека.

Результаты, полученные в данных примерах, демонстрируют, что при использовании высокоуглеродистых фенольных новолачных смол согласно изобретению могут быть получены отвечающие требованиям и даже еще лучшего качества Зодербергоские массы.

Хотя для использования согласно данному изобретению предпочтительным углеродистым наполнителем является порошкообразный прокаленный антрацит, этот антрацит и аналогичные материалы наполнителя, пригодные для данного применения, могут быть смешаны с порошкообразным антрацитом, порошкообразным углеродом, порошкообразным графитом и т.д. для регулирования физических и электрических свойств продукта таким образом, чтобы он был использован в устройстве Зодерберга.

Обычно использование данного изобретения обеспечивает преимущества в отношении требуемого количества связующего, чистоты связующего, значительного снижения количества присутствующих нежелательных химических веществ, улучшенной структуры продукта, хорошей доступности сырьевых материалов и повышенной безопасности окружающей среды по сравнению с использованием каменноугольного пека.

Так, использование в качестве связующего фенольной смолы, выбранной согласно изобретению, при содержании 10-15% твердых веществ смолы в расчете от количества углеродистого наполнителя, обеспечивает успешные рабочие характеристики связующего в Зодербергоской массе, а также в карбонизированном продукте по сравнению с рабочими характеристиками, получаемыми при использовании каменноугольного пека в количестве от 30 до 35 мас. от количества наполнителя.

Содержание золы и степень чистоты связующего являются чрезвычайно важными характеристиками для рабочих характеристик анода и электрода. Использование смоляного связующего согласно данному изобретению обеспечивает лучший контроль по данным параметрам. В противоположность этому, в ходе производственной практики сейчас установлено, что эти параметры становится все труднее регулировать при использовании каменноугольного пека. Аналогично этому, использование смоляного связующего согласно изобретению обеспечивает лучший контроль по таким параметрам, как содержание нерастворимых в хинолине веществ, нерастворимых в бензоле веществ и т.д. которые очень часто рассматриваются как проблема при использовании пекового связующего. В результате общепринятая практика перемешивания различных типов каменноугольного пека для оптимальных характеристик может быть исключена. Однородность продукта от партии к партии улучшается и повышается способность устойчивого получения продукта, отвечающего высоким техническим требованиям для оптимальных рабочих характеристик.

Пониженное количество связующего, требуемое согласно настоящему изобретению, обеспечивает возможность лучшего контроля пористости анода, что является критически важным для контроля электрических свойств. Обычно это способствует получению улучшенной структурной целостности. Кроме того, во многих случаях наблюдается улучшенная эрозионная стойкость.

С точки зрения безопасности для окружающей среды, загрязнение и газообразование значительно снижается, что является очень важным преимуществом для промышленности. Любая опасность канцерогенного воздействия, которая может быть вызвана выделением в атмосферу продуктов от каменноугольного пека, значительно снижается.

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Хотя данное изобретение описано со ссылками на предпочтительные аспекты его осуществления, следует иметь в виду, что данное описание является иллюстрацией, а не ограничением объема данного изобретения, и специалисты в данной области могут внести изменения в данное изобретение с сохранением объема прав заявителя.

Формула изобретения:

1. Способ получения непрерывного самоспекающегося электрода, включающий перемещение исходной композиции, содержащей углеродный наполнитель и связующее, через зону формирования электрода с получением вязкой пасты с последующим ее движением через зону спекания, отличающийся тем, что в композицию дополнительно вводят пластификатор, в качестве связующего используют фенольную новолачную смолу с минимальной температурой плавления, равной 100°С, и содержанием свободного фенола не более 4 мас.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве пластификатора берут этиленгликоль, или триэтиленгликоль, или М-пиррол.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что используют связующее в количестве 6 20% от массы наполнителя и пластификатор в количестве 20 50% от массы связующего.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в композицию дополнительно вводят гексаметилентетрамин.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в композицию вводят гексаметилентетрамин в количестве до 5% от массы связующего.

6. Композиция для получения непрерывного самоспекающегося электрода, включающая порошкообразный углеродный наполнитель и связующее, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит пластификатор, а в качестве связующего - фенольную новолачную смолу с минимальной температурой плавления, равной 100 °С, и содержанием свободного фенола не более 4 мас.

7. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что в качестве пластификатора она содержит этиленгликоль, или триэтиленгликоль, или М-пиррол.

8. Композиция по пп.6 и 7, отличающаяся тем, что она содержит связующее в количестве 6 20% от массы наполнителя и пластификатор в количестве 25 50% от массы связующего.

9. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит гексаметилентетрамин.

10. Композиция по п.9, отличающаяся тем, что она содержит гексаметилентетрамин в количестве до 5% от массы связующего.

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Таблица 1

Новолачная смола	Приблизительная точка плавления смолы, °С	% свободного фенола	% новолачной смолы	% гексана	Используемый пластификатор	Т-ра повежд. (°С)	Примечания (3)
1	2	3	4	5	6	7	8
A	90	6-10	10	0	ЭГ	150	1,2
			15	0	тот же	200	1,2
			20	0	тот же	400	1,2
A	90	6-10	10	2	тот же	150	1,2
			15	2	"	200	1,2
			20	2	"	400	1,2
A	90	6-10	10	5	"	150	1
			10	10	"	150	1
			20	5	"	150	1,2,3
A	90	6-10	10	0	ЭГ	150	1
			10	2	"	150	1
			15	0	"	150	1
			15	2	"	150	
C	110-115	<3	10	9	"	200	
			10	9	ТЭГ	200	4
			15	9	"	300	4
			15	9	МП	500	4
			20	9	ТЭГ	400	4
D	80-90	<0,1	10	0	ЭГ	200	5
			10	2	"	200	5
			10	0	ТЭГ	300	6
			20	0	ЭГ	200	6
				2	ТЭГ	300	6
E	115-120	<2	10	0	ЭГ	300	7
			10	2	ЭГ	300	7
			10	0	ТЭГ	500	7
			10	2	"	500	7
			15	0	"	500	7
			15	0	"	500	7
			20	0	"	500	7
			20	2	"	500	7
			20	2	МП	500	7
			20	0	ДБЕ-4	500	7
F	140-150	<0,5[XX)]	15	2	МП	500	7
			15	2	ТЭГ	500	7
			15	2	ЭГ	500	7

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1

Таблица 2

Смола (1)	Приблизительная точка плавления, °С	% свободного фенола	% смолы (2)	% гекса	Измеренная величина зазора (мм)
Промышленная порошкообразная новолачная смола "С"	105-110	<3,5	15	<2	5,3
			15	4	5,3
Промышленная порошкообразная новолачная смола (Е)	115-120	<2,0	15	0	0
			15	4	3
Экспериментальная новолачная порошкообразная смола "F"	140-150	<0,05	15	0	0
			15	4	0

Таблица 3

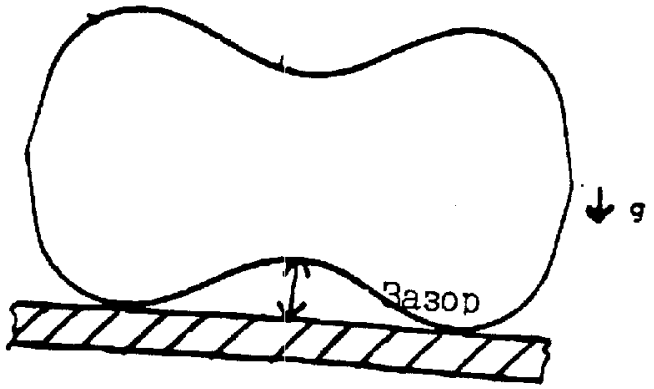
Тип смолы	Приблизительная точка плавления (°С)	% свободного фенола	% гекса	Величина зазора, мм
А	90	6-10	0	1
А	90	6-10	9	3
Е	115-120	< 2,0	9	3

Таблица 4

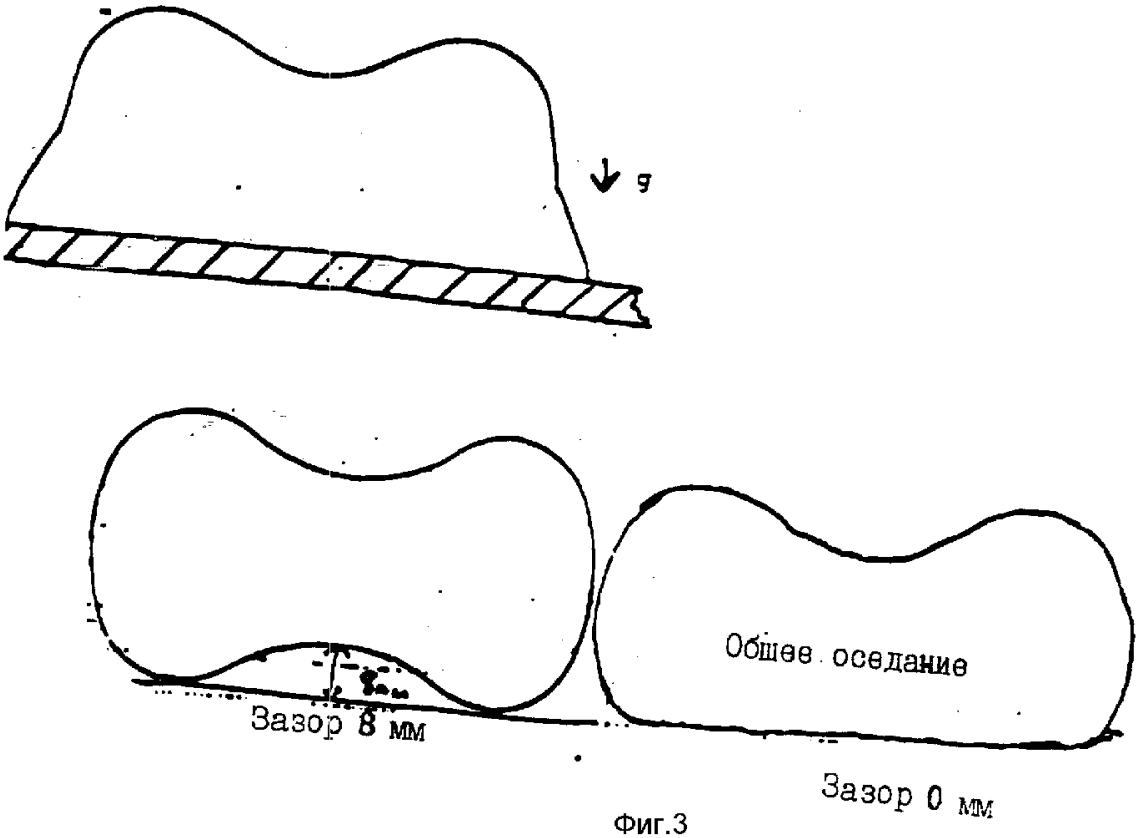
Тип смолы	Приблизительная точка плавления, °С	Коксовое число (%)[X)]
А	90	40
С	110-115	45
D	85-90	35
Е	115-120	50
F	140-150	58
Гекса на основе фенольных твердых компонентов		
Е + 2% гекса	115-120	53
Е + 9% гекса	115-120	58
С + 4% гекса	110-115	50

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1



Фиг.2



Фиг.3

RU 2099443 C1

RU 2099443 C1