(19) Országkód:
**HU**

**MAGYAR KÖZTÁRSASÁG**
**ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:
**208 390 B**

(21) A bejelentés száma: 5148/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 10. 03.
(30) Elsőbbségi adatok:
252 122 1988. 10. 03. US

(51) Int. Cl.[5]
**H 05 B 7/09**

(40) A közzététel napja: 1990. 08. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1993. 09. 28. SZKV 93/09

(72) Feltaláló:
Chandramouli, Pitchaiya, Louisville, Kentucky (US)

(73) Szabadalmas:
Borden Inc., Colombus, Ohio (US)

(74) Képviselő:
ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Készítmény és szabadon folyós gyantával bevont aggregátum készítmény Söderberg folyamatos szénelektródák előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány Söderberg elektródák nyersanyagaként használható készítményre vonatkozik. A készítmény egy szénalapú szemcsés aggregátum, novolak gyanta kötőanyag, lágyító és esetlegesen hexametilén-tetramin keverékéből áll. A novolak gyanta kötőanyagnak legalább 100 °C-os olvadáspontja és a gyanta szilárdanyagára számítva legfeljebb 4 tömeg%-os szabad fenoltartalma van. A találmány szerinti készítmény maradék kokszosodási értéke legalább olyan nagy, mint az ismert szénalapú kátrányos szurok kötőanyagot tartalmazó Söderberg-masszáké.

HU 208 390 B

A találmány tárgya készítmény és szabadon folyós gyantával bevont aggregátum készítmény Söderberg folyamatos szénelektródák előállítására.

Az 1900-as évek elején Söderberg folyamatos szénelektródák gyártására szolgáló technológiát dolgozott ki. A Söderberg-eljárás során önmagától összesülő elektródát készítenek, amelyet folyamatosan lágy szénkeverékből állítanak elő és ugyanabban a kemencében sütik, amelyben felhasználásra került.

A Söderberg-eljárás folyamatos, beleértve a lágy massza adagolását az elektródagyártó berendezés felső végén. Ez a massza egy széntartalmú szemcsés anyag és szurok kötőanyag keveréke. A masszának elegendő mozgékonysága van ahhoz, hogy egy hőmérséklet-emelkedési tartományon áthaladjon. A hőmérséklet úgy emelkedik, ahogy a massza az elektronikus cella körzetéhez közelít. Az áthaladás közben a massza elkezd kocsonyás halmazállapothoz hasonlóan megkeményedni, az illékony anyagok távoznak, a massza megtartja képlékenységét, de nem válik annyira folyékonnyá, hogy saját túlfolyása bekövetkezne. A mozgó massza azután a felhasználási zónához közelít, ahol megkeményedik és besűrűsödés révén, valamint a kötőanyag grafizálódása révén kész elektródává alakul át az elektrolitikus cella üzemi hőmérsékletén. A cellában az elektróda nem csak felhasználható, de folyamatosan el is fogy.

A Söderberg-elektróda előállítására alkalmas berendezés egy vékony vaslemezből álló bordázott hengerből áll, amelybe az elektróda masszát betöltik. Ilymódon a berendezés felső végén a nyers massza található. Az átalakult elektróda, amely a Söderberg berendezés alsó végén távozik, a kemencében folyamatosan elhasználódik. Időszakosan a berendezést úgy üzemeltetik, hogy a berendezésben képződött elektróda lefelé mozogjon, hogy a felhasználódott elektródarészt pótolja. Ez által a berendezés felső részében lévő massza lefelé mozog. Ennek során a massza emelkedő hőmérsékletű zónán halad át és a kemencéből származó hő hatására összesül. A Söderberg berendezésben lévő anyag ilyenformán egy felső részből áll, amely mozgékony massza formában van és egy alsó részből, amely egy összesült, kemény elektródából áll, továbbá egy közbenső részből, amelyben a massza folyamatosan átalakul mozgékony, képlékeny masszából egy kemény összesült elektródává. Az egyszerűség kedvéért mindhárom szerkezeti részre a jelen bejelentésben „elektróda"-ként hivatkozunk, jóllehet csak az alsó összesült rész működik elektródaként.

A Söderberg berendezés hengeres tartó része általában vízhűtéses, pántos típusú. Ezzel lehetővé teszi az elektróda fokozatos mozgását előre meghatározott sebességgel, illetve időszakonkénti lefelé csúszás mellett és ily módon elősegíti, hogy a massza még nem összesült részei magasabb hőmérsékletre kerüljenek, amint közelednek a forró elektronikus cellazónához. A csúszás úgy jön létre, hogy a hengeres tartó szorítását csökkentjük, amíg az elektróda saját tömegénél fogva lecsúszik. Az elektróda kezelése a kemencétől bizonyos távolságra történhet. Az elektróda csúszása többnyire teljes terhelés mellett történik. Az elektróda működését az eljárás teljes tartalma alatt fenntartjuk, úgy hogy egy csúszó kontaktust létesítünk a hengeres tartó és az elektróda köpenye között.

Ebben az összefüggésben „anód" kifejezést akkor használunk, amikor a szén vagy grafit sütött elektródát alkalmazunk a tényleges elektrolízisben anódként, mint például az alumínium-elektrolízis vagy só-oldat elektrolízise kapcsán. Az „elektróda" kifejezést egy általában hasonló eszközre használjuk, amelyet akkor használunk, ha annak elsődleges funkciója az elektromos áram vezetése.

A Söderberg-elektróda elhasználási sebessége függ a tényleges alkalmazásmódtól. Így például kalciumkarbid, vagy ferróötvözetek előállítására szolgáló kemencékben a betáplálási sebesség naponta mintegy 100 cm–500 cm.

A Söderberg-elektróda gyártásában használt anyagok a kalcinált antracit önmagában vagy kalcinált petrolkoksszal és közepesen kemény kátrányszurokkal keverve.

Söderberg-elektródákat számos különböző helyen alkalmaznak. Az alumínium elektrolitikus előállításánál az anódok főleg előre elkészített blokkanódok. Mindazonáltal az alumíniumgyártásban világszerte még mindig jelentős mértékű a Söderberg-eljárás alkalmazása. Az anódmassza rendszerint petrolkoksz alapú.

A Söderberg-eljárás alkalmazható elektromos kemencékben elektróda előállítás céljaira is. Általában ez tekinthető mesterséges grafitelektródának. Az ilyen elektródákat alkotó masszákat alacsony hamutartalmú szén- vagy petrolkokszból készítik. A nyersanyagokat őrlik és kalcinálják az illékony anyag eltávolítására és azután kátrány vagy szurok kötőanyaggal elkeverik. A kapott massza azután a Söderberg-eljárásban a kívánt elektróda előállítására használható vagy alternatív módon a massza formázható, sajtolható vagy préselhető abból a célból, hogy nyers elektródát kapjuk, amelyet azután összesütünk, majd megtisztítjuk és ilyen alakban használjuk fel, vagy egy speciális felhasználás céljából a kívánatos termékké alakítják át. Az ilymódon készült elektródák általában az előre elkészített elektródákhoz képest, – amelyeket pl. a 4 775 455 sz. USA szabadalom leírása ismertet – gyengébbek, sűrűségük, képlékenységük, elektromos tulajdonságaik szempontjából.

A Söderberg-elektródákat elsősorban az alumínium redukciójánál, kalcium-karbid előállításában, elektromos nyersvas gyártásban, rézszulfid feldolgozásnál és más ferróötvözetek olvasztási műveletei során alkalmazzák. Alkalmazhatók foszfor gyártására is.

A Söderberg-elektródák nyersanyagként felhasznált nyers töltőanyag, 5–15 tömeg% illékony-anyagtartalommal rendelkeznek. Petrolkoksz esetében 10 tömeg% az illékony anyagtartalom. A kalcinálási művelet során szénhidrogéneket távolítanak el és a koksz tömege zsugorodik, ami sűrűségnövekedéshez vezet. A tömegveszteség 25 tömeg% vagy ennél magasabb lehet. Ha a nyersanyagot nem kalcinálják, az illékony anyagok felszabadulása és a zsugorodás az elektróda

készítése során megy végbe és összerepedezett szerkezeteket okozhat.

Az egyik használatos Söderberg-eljárás az elektródamasszát elektromosan kalcinált antracitból állítják elő szénkátrányalapú szurok és antracénolaj kötőanyagokkal. A massza összetételében a kalcinált antracit általában mintegy 65–70 tömeg%, míg a különbözet szénalapú kátrányos szurok és antracén olaj. A szénalapú kátrányos szurokmennyiség a massza 30–35 tömeg%-át is kiteheti a Söderberg-eljárás kötőanyagaként. Ilyen magas szuroktartalom azonban nagy füstfejlődést és illékony anyagveszteséget okoz, másfelől olyan elektródát kapnak, amelynek szilárdsága gyenge. Ezen túlmenően a szénalapú kátrányos szurok használata – esetleges rákkeltő hatása miatt – amely az illékony komponenseknek – mint például „pirén"-nek tulajdonítható – a környezetet szennyezi. Az ilyen komponensek szabaddá válása a Söderberg-eljárásban szemmel látható, mivel a fejlődő gőzök a kiszolgáló személyzet egészségét veszélyeztetik. Emiatt a Söderberg-eljárás alkalmazása komoly ellenállást vált ki, és vagy extenzív és költséges környezetvédelmi beruházásokat kell eszközölni, vagy áttérnek alternatív módszerekre mint például a „blokkanódos" módszerre, amely viszont járulékos tőkeberuházást, jelentős berendezés felújítást és átszerelést és eszközöket kíván meg a környezetvédelem szempontjából biztosabb kötőanyagrendszerek előállítása céljából, amellett az elektródák széntartalmú kötőanyaga változatlanul megmarad. A felsorolt hátrányok a Söderberg-eljárás előnyeit ellensúlyozzák. A blokkanódok használatával is járnak hátrányok, ilyen a porozitás, amely a legnagyobb probléma és jelentős ellenőrzést kíván az oxidáció elkerülése és a szénfelhasználás maximális céljából.

A hátrányok kiküszöbölhetők furfurilalkohol és/vagy furfurálgyanták alkalmazásával a szurok kötőanyagokban Söderberg-elektródákhoz. A gyanta úgy fejti ki a hatását a masszában, mint a szurok, vagyis elfogyó kötőanyagként, de egy megfelelően megválasztott gyanta (kötőanyag) képlékeny tulajdonsága megtartása mellett – amellyel a kátrányszurok rendelkezik – egyben hasonlóképpen hozzájárulhat a maradék szén-tartalomhoz és az elektródaszerkezet kialakulásához megkeményedés és pirolízis folytán. A furfurilalkohol és a furfurál-gyanták hőre keményedő műanyagok a 93–260 °C tartományban, de nincs folyékony és/vagy képlékeny tulajdonságuk ezen a hőmérsékleti tartományon kívül. Ezenkívül mind a furfurál, mind a furfuril-alkohol olyan illékony monomerek, amelyeknek a gőzei károsak és toxikusak. Ilymódon ezeknek a kötőanyagoknak a sikeres ipari alkalmazása nagyon korlátozott.

Az ismert Söderberg-elektróda gyártására használt massza közvetlenül betölthető az elektróda berendezésbe. Alternatív módon a massza blokkokká vagy más formába önthető a szállítás és felhasználás megkönnyítése céljából. Szobahőmérsékleten ezek a blokkok szilárdak és könnyen kezelhetők. Mihelyt a blokkokat mintegy 121 °C-ra melegítik, a massza halmazállapot helyreáll, úgyhogy a massza könnyen folyóssá válik, mint ez a Söderberg berendezés használata során követelményt jelent.

Összefoglalva az elmondottakat, az anódok gyártására szolgáló Söderberg eljárás elavult és általában gazdaságilag sem kielégítő. Mindazonáltal az alumíniumtermelők a világon számos üzemmel rendelkeznek, amely alumíniumot gyárt a Söderberg-eljárás segítségével. A Söderberg-eljárásban az anódokhoz szurkot használnak kötőanyagként mintegy 25–30 tömeg% kötőanyag mennyiségben és ezek környezetvédelmi problémát okoznak. E problémák főleg az elektrolitikus cella körzetében képződött toxikus gőzökre vonatkoznak. A fejlődő gőz ellenőrzése és megfelelő védelmi eszközök használata tehát szükséges. Az ipar két alternatív lehetőség előtt áll: vagy nagy tőkeigényű beruházást eszközöl környezetvédelmi célokra, vagy környezetvédelmi szempontból biztos és hatékony kötőanyagokat fejlesztenek ki.

A rajzok részletes leírása

1., 2. és 3. ábrák Söderberg-elektróda nyersanyagként használt készítmények alkalmasságának vizsgálatára vonatkoznak. A próba abból áll, hogy szabványos ASTM súlyzóalakú alaktestté formáljuk és préseljük a készítmény egy részét, az alaktestet egy sima felületre helyezzük, azután azt a Söderberg hőmérsékleti zónában melegítjük és megfigyeljük e hőkezelt alaktest viselkedését.

Az 1. ábra egy olyan ASTM alaktest diagramja, amely egy sima tálcán fekszik. A találmány szerinti készítményből készült alaktest két felülete a tálcán fekszik. A súlyzóalak alatti maximális függőleges magasságot, amely a tálcán nyugvó két felület között képződik, nyílásmagasságnak nevezzük (rés).

A 2. ábra olyan diagramot mutat, amely egy találmány szerinti alkalmatlan összetételű készítményből készült hőkezelt alaktestet mutat be (hibás készítmény). A kemencemelegnek kitett alaktest – miután a Söderberg elektróda hőmérsékletre lett felmelegítve – még mindig egy mérhető nyílásmagasságot képez. Ez azt jelenti, hogy az alaktest megfolyása nem megfelelő és a massza megszilárdult. Az alkalmazott készítmény ennek következtében nem rendelkezik megfelelő folyási sajátosságokkal és nem is alkalmas egy Söderberg-elektróda elkészítésére.

A 3. ábra szerinti diagram olyan hőkezelt alaktestet mutat be, amely egy valószínűleg alkalmas készítményből készült (megfelelő készítmény). Az alaktest a kemencemeleg hatása alatt teljesen beroskadt és semmilyen nyílás (rés) nincs rajta. Az alkalmazott készítmény ennek következtében alkalmas folyási tulajdonságokkal rendelkezik ahhoz, hogy abból Söderberg elektróda készüljön.

A találmány lényege az, hogy a Söderberg-eljárás szerinti elektródamasszában alkalmazott fogyó kötőanyagként magas olvadáspontú fenolos novolak gyanták alkalmazását javasolja. A találmány szerint alkalmazható gyanták azok a novolakok, amelyek olvadáspontja 100 °C-nál magasabb és célszerűen a 110 °C-tól 140 °C-ig terjedő tartományban van. Alacsonyabb olvadáspontú gyanták, bár esetleg kellő képlékenységgel

rendelkeznek, nem kedvezőek, mivel általában kevesebb mennyiségű maradékszenet eredményeznek a pirolízis után. Ugyanakkor alacsonyabb olvadáspontú gyanták illékonyá válnak (különösen a monomer, dimer és trimer komponensek) és a levegőbe kerülve környezeti ártalmat okozhatnak.

Megfontolható novolak gyanta helyett bizonyos mennyiségű szurok kötőanyag használata is.

Míg az ismert fenol gyantákat (amelyek termoplasztikusak) általában hexametilén-tetraminnal (hexa) és/vagy hőre keményedő fenolos rezolgyantákkal, mint keményedést elősegítő szerekkel együtt alkalmazzák annak érdekében, hogy a hőre keményedést elősegítsék, az adalékolt készítmények arra hajlamosak, hogy azonnal egy nagyon kemény masszává dermedjenek 100 °C és afölötti hőmérsékletnek kitéve, vagyis semmilyen mozgékonyságuk nincs.

Meglepő módon azt találtuk, hogy ha ezeket a novolak gyantákat önmagukban és tömegük (olvadáspontjuk) szerint megfelelően kiválasztva alkalmazzuk, akkor a Söderberg-elektródáknál való alkalmazás céljaira megfelelő készítmények állíthatók elő. Ezek a készítmények összehasonlíthatók és gyakran még nagyobb széntartalommal rendelkeznek a szénalapú kátrányos szurok kötőanyaghoz képest. Egyben azt is megállapítottuk, hogy egyes novolak gyantákat korlátozott mennyiségű hexametilén-tetraminnal együtt lehet használni és ezek még mindig megtartják megfelelő termoplasztikus tulajdonságukat.

Például megfelelő novolak gyantákkal, amelyek olvadáspontja 100 °C feletti, legalább 50%-os maradék szénértékek érhetők el, ha ezeket a gyantákat inert körülmények mellett 800 °C-ig pirolizáljuk. Ezek az értékek összehasonlíthatóak a pirolizált szénalapú kátrányszurok maradékok szénértékeivel. Ezen túlmenően azt találtuk, hogy ezek a gyanták sokkal nagyobb mozgékonysággal és képlékenységgel rendelkeznek magas hőmérsékleten, kis mennyiségű keményedést elősegítő anyag, így például 5 tömeg% hexametilén-tetrramin jelenlétében. Elönyösebb, ha a hexametilén-tetramin mennyisége 1,5 tömeg% – vagy ez alatti mennyiség (a fenolos novolak-gyanta tömegére számítva). Az adalékok hozzájárulnak a szénmaradék mennyiségének növeléséhez pirolízis esetén. Megfelelő keményedést elősegítő szerekként alkalmazhatók a formaldehidet leadó anyagok, előnyösen a paraformaldehid és trisz(amino-hidroxi)-metán valamint a hexametilén-tetramin.

A szénalapú kátrányos szuroknak valamint az ismert kötőanyagoknak az a hátrányuk, hogy káros gőzeik vannak és átható szaguk. A találmány szerinti novolak gyanták előállításánál a szabad fenol (monomer) tartalmat 4 tömeg% alatti, célszerűbben 2 tömeg% alatti mennyiségre állítjuk be, a gyanta szilárd tartalmára számítva. Ilymódon a káros gőzök fejlődése jelentősen visszaszorítható.

Míg a novolak gyanták önmagukban is alkalmazhatók, a gyakorlatban célszerűen és előnyösen egy magas forráspontú lágyítót, mint például magas forrpontú glikolt, glikolétereket, -észtereket, kétbázisú észtereket, pirolidonokat, aromás alkoholokat, mint például ciklohexanolt, antracénolajat és hasonlókat is alkalmazunk. Polimer glikolokat is használhatunk, mint például polietilén-oxidokat és azok származékait. Megfelelő polimer glikolkészítmény például az Union Carbide Corporation Carbowax védjegy alatt forgalomba hozott terméke. Ezek a lágyítók elősegítik a masszakeverék képlékenységének és folyékonyságának a fenntartását a Söderberg-anód adagolásának különböző hőmérsékletű zónáin keresztül. A lágyítóknak célszerűen 200 °C vagy magasabb forráspontjuk van és a lágyítószer koncentráció 50%-os vagy annál kevesebb a teljes kötőanyagtömegre számítva. Még célszerűbben a lágyítószer koncentrációjának megválasztásakor figyelembe kell venni az illékony anyagok képződési koncentrációját, a széntartalmat és az előnyös folyékony halmazállapotot, amelyek a meghatározó tényezők. A megfelelő magas forráspontú glikolokra az etilénglikolt, dietilénglikolt és a trietilénglikolt említjük. A glikolok közül célszerű a dietilénglikol és a trietilénglikol használata.

Míg jelentős szennyezési veszély áll fenn, ha szénalapú kátrányszurkot használunk fel fogyó kötőanyagként a Söderberg-eljárásban, addig ha fogyó kötőanyagként novolak gyantákat választunk a jelen találmány értelmében és azt alkalmazzuk a megfelelő koncentrációban, akkor a szénalapú kátrányszurokkal kapcsolatos környezeti és egészségügyi problémák minimálisra csökkenthetők.

A találmány értelmében alkalmazható készítmények gyantával bevont gördülékeny szemcsék alakjában is felhasználhatók, amelyek a Söderberg elektróda készítéséhez szolgáló berendezésbe szükség szerint közvetlenül is beadagolhatók. Ebben az esetben a gyanta célszerűen a szénalapú aggregátumra előbevonatként használható. Alternatív módon a szállítás megkönnyítésére a gyantabevonatú szemcsék sajtolással, préseléssel és formázással oly előre kialakított blokkokká vagy formákká alakíthatók át, amelyek könnyen kezelhetők, tárolhatók, szállíthatók és felhasználhatók. A gyanta ilyen esetekben kötőanyagként szolgál és biztosítja a kellő nyers szilárdságot. A formákat vagy blokkokat általában közvetlenül adagolják a berendezésbe a Söderberg-elektródák tisztítására, és ahogy ezek a blokkok közelebb kerülnek a kemence-hőforráshoz, meglágyulnak és elfolynak, hogy kitöltsék a berendezés belsejét.

A „szénalapú aggregátum" kifejezés egy makrorészecskés szemcsés széntartalmú anyagra vonatkozik, amelyet a találmány szerinti készítmények gyártására használunk.

A szilárd szemcsés szénalapú aggregátum kalcinált antracit, vagy petrolkoksz vagy más alkalmas alacsony hamutartalmú szénalapú anyag lehet. A szénalapú aggregátumban kevés szennyezés lehet. A Söderberg-eljárás során előállított anódok vagy más elektródák tisztasága és elektromos ellenállása fontos tényező. Ilymódon a gyantákat úgy választjuk meg, hogy az abból előállított kötőanyag lényegében mentes legyen a káros kén, nátrium és egyéb hasonló vegyületektől.

A szénalapú aggregátum célszerűen egy osztályo-

zott kokszaggregátum. Az aggregátum finom szemcsék, durva szemcsék és egy közbenső szemcsefrakció keveréke lehet. Általában a szemcsék szitafinomsága olyan, hogy 4,76 mm–0,074 mm közötti lyukméretű szitán átesnek. Célszerűen azonban a keveréket olymódon osztályozzuk, hogy vannak finom szemcsék és az aggregátum mintegy 40%-át teszik ki az olyan szemcsék, amelyek 0,0149 mm lyukméretű szitán átesnek, de egy 0,074 mm szitalyukméretű szitán már fennmaradnak és durva szemcsék – amelyek az aggregátum mintegy 50%-át teszik ki – és egy 4,76 mm lyukméretű szitán átesnek, de egy 1,19 mm-es lyukas szitán fennakadnak. A közbenső szemcsefrakciók képezik a különbözetet, vagyis a durva és a finom szemcsék közötti átmenetet.

A szénalapú aggregátum töltőanyagokat mint például szénpont, grafitport vagy ezek keverékét is tartalmazhat. Ezeknek a töltőanyagoknak a szitafinomsága olyan, hogy 44 mikron lyukméretű szitán átesnek, de 74–44 mmikron közötti finomság is megengedett. Az ilyen finom szemcsék megkönnyítik a nagysűrűségű termék gyártását és csomagolását.

Bizonyos célokra kismennyiségű szénszemcsék a keverékhez önmagukban is adagolhatók. Egyes esetekben kívánatos lehet szénpor, grafitpor vagy ezek keverékének alkalmazása is. Általában az elektróda gyártására szolgáló szénalapú aggregátumban megfelelő mennyiségben szénpor is alkalmazható. Gyakorlatilag viszont szénpor és grafitpor nem kerülhet önmagában alkalmazásra, mert ezek nem alakulnak át olyan elektródává, amely a kívánt elektromos tulajdonságokkal rendelkezne. Ilyen porított anyagokat koksz aggregátummal kombinálva szívesebben alkalmaznak.

Anódgyártáshoz például szénalapú aggregátumot petrolkokszból, antracitkokszból vagy ezek keverékéből állítjuk össze. A szemcsefinomság a 4 és a 200-as szitasűrűség közötti. Porított grafitot vagy szénport is keverhetünk az aggregátumhoz, hogy annak sűrűségét vagy elektromos sajátságait javítsuk, az aggregátum tömegére számítva mintegy 10%-os mennyiségben. Az ilyen anyagok kiválasztása azonban az anódok, katódok és elektródok gyártásával foglalkozó szakembereknek nem okozhat gondolt.

Anódok, katódok és elektródák gyártása esetén a célszerű módszer az, hogy a szénalapú aggregátumot egy meleg novolak gyantaolvadékkal bevonjuk. Felhasználható azonban pikkelyes gyanta is. A novolak gyantát egy alacsony/magas forráspontú oldószerben oldott formában is alkalmazhatjuk diszperzió/emulzió alakjában. Ha egy alacsony forráspontú oldószeres oldatot vagy egy diszperziót vagy emulziót használunk, figyelemmel kell lenni arra, hogy az alacsony forráspontú anyagokat a bekeverésnél eltávolítsuk a Söderberg berendezésben való alkalmazásuk előtt, vagy mielőtt az elektródát használatra készen formáznánk és csomagolnánk.

Ha egy forró novolak gyantaolvadékot használunk bevonáshoz, akkor egy keverős berendezést, mint egy törő/keverőt, például egy Simson, Laice görgős keverőt vagy egy Eirich típusú nagy hatékonyságú keverőt használunk. Ezt megtöltjük a szénalapú aggregátummal, amelyet olyan hőmérsékletre vagy afölé melegítünk, amely a gyantaolvadék hőmérsékletének felel meg. A keverőt elindítjuk és a meleg olvadt gyantát hozzáadjuk. A végterméket szabadon folyós szemcsék alakjában képezzük, de ha blokkokat vagy formázott testeket kell készíteni, akkor a végtermék massza formában is lehet, amelyet formákban vibrációval, döngöléssel, préseléssel vagy sajtolással a kívánt alakra lehet hozni.

Ha a gyanta pikkelyes formában van jelen, a törő/keverőben lévő melegített szénalapú aggregátumhoz adagolható és ezen megolvad, majd szétfolyik, így bevonja az egyes szemcséket. Ebben az esetben a végtermék ugyancsak szabadon folyós szemcsék alakjában, vagy egy massza formájában lehet, amelyet azután öntőformákban helyezünk blokkgyártás céljára.

A szénalapú aggregátum szemcséi oly módon is bevonásra kerülhetnek, hogy egy párolgó oldószerben készített gyantaoldatot használunk vagy egy novolak emulziót/diszperziót. Ez műszakilag kivitelezhető, de oldószer visszanyerést igényel és/vagy a nedvesség eltávolítását. Az elektródasűrűség, porozitás, szilárdság és más elektromos és kémiai tulajdonságok elérése szempontjából azok a célszerű novolak gyanták, amelyek olvadáspontja 100 °C feletti, célszerűen a 110 °C–130 °C tartományban van. 160 °C–170 °C olvadáspontú anyagokat is használhatunk, de ez azzal a hátránnyal jár, hogy megnövekednek az energia költségek és problematikussá válik a feldolgozás és a kezelés.

A felhasznált novolak gyanta legalább 100 °C és célszerűen legalább 110 °C olvadáspontú legyen. Minél magasabb az olvadáspont, annál magasabb a kokszosodási érték, vagyis azon szénmaradék, amely pirolízis után az elszenesedett alaktestben marad. Az aggregátumot bevonó novolak illékony anyagtartalmát alacsonyra választjuk, így az összes illékony anyagtartalom nem lehet több mint a gyanta 5 tömeg%-a, beleértve legfeljebb 4 tömeg% szabad fenolt. Még célszerűbb, ha az összes illékony anyagtartalom nem több mint a gyanta 2 tömeg%-a, beleértve legfeljebb 2 tömeg% szabad fenolt. Az illékony anyagtartalmat 135 °C-on mérjük. Ez egy szabványos mérés a fenolgyanta iparban és a valódi szilárdanyag-tartalmat mutatja ki. A gyanta kiválasztása végső fokon azon múlik, hogy milyen végtermék készítésére szánják.

A gyantabevonat a fenolgyantán vagy gyantákon kívül még egyéb anyagot is tartalmazhat. A bevonat szilárd gyanta tartalma a szénalapú aggregátumra számítva általában 6–20 tömeg%, célszerűen 10–17 tömeg%. Anódgyártás céljaira a gyanta lényegében novolak gyantaolvadék vagy pikkelyes formában lehet. Egyéb novolak gyanták is alkalmazhatók. Még célszerűbb kiviteli alak, ha az olvadt vagy pikkelyes alakú novolak gyantákat egy magas forráspontú oldószerrel, mint például di- és trietilén-glikollal együtt alkalmazzuk. Alternatív módon a magas olvadáspontú gyanta egy magas forráspontú oldószerben feloldva is használható. A novolak gyanta tartalmazhat kis mennyiségben (célszerűen 2 tömeg%-nél kisebb mennyiségben)

hexametilén-tetramint vagy hasonló formaldehid donorokat.

A Söderberg-eljárásban az anód összetétel meghatározásánál figyelemmel kell lenni az elérendő tulajdonságok egyensúlyára is. Így az ún. sütőzónán felüli berendezésrészben szükséges tulajdonságok eltérnek a sütőzóna alatti részben szükséges tulajdonságoktól. Az elektródának a sütőzóna felett jó képlékenységgel és folyóképességgel kell rendelkezni. Így az a lényeg, hogy mihelyt a készítményt felmelegítik, az folyékonnyá váljon és megfelelően töltse ki a Söderberg-köpenyt. Lényeges az is, hogy a folyás megkezdésekor ne essen szét alkotó komponenseire, hanem homogén maradjon. Általában a sütőzóna fölötti folyékonyságot az összetétellel szabályozhatjuk, és különösen a gyanta és a lágyító részarányt állítjuk be. Ha kizárólag gyanta alkalmazása mellett döntünk, a gyanta megválasztása nagyon fontos, hogy egy kellő folyékony massza képződjön. Általában a kötőanyag mennyiségét (azaz a gyantáét, a lágyítókét és más masszaadalékokét) olyan alacsonyra választjuk, amennyire ezt csökkenteni lehet. A sütőzóna alatt, az elektróda lefelé függő része az ún. munkazóna, vagyis az, amely az elektromos áramot vezeti. Az elektróda alsó végén lévő szilárd szénanyag fizikai tulajdonsága döntő fontosságú a megfelelő elektródafunkció elérése céljából.

Az elektróda alsó, összesült részén számos olyan tulajdonság fennállása szükséges, amely a rendeltetésszerű használat szempontjából fontos. E tulajdonságok: az alacsony elektromos ellenállás, a magas mechanikai szilárdság, alacsony Young modulus, alacsony hőkiterjedés, magas elektromos vezetőképesség és kitűnő oxidációs ellenállás. Mindezek a tulajdonságok az elektróda összetételének megválasztásával szabályozhatók.

Az elektróda elektromos ellenállása és a hővezető képessége fontos az elektródában keletkező hőmennyiség és annak eloszlása szempontjából. Ezek fontos tényezők a működő elektródán keresztül képzett, tetszés szerinti vízszintes sík hőprofilja szempontjából.

A melegbevonási eljárás a következő lépésekből áll: egy szénalapú aggregátumot, célszerűen kalcinált antracitot, finom eloszlatott formában 175 °C és 200 °C közötti hőmérséklettartományban melegítünk és azután átvisszük egy fűthető törő/őrlő berendezésre, hogy a megemelt hőmérsékletet tarthassuk. Egy megfelelő pikkelyes novolak gyantát azután nagyon egyenletesen elosztunk az aggregátum felületén, miközben azt a pikkelyek egyenletes eloszlása és az aggregátum olvadt gyantával való egyenletes bevonása végett a rendszert keverjük. Lehetséges az is, hogy egy meleg vagy hideg aggregátumhoz egy kiválasztott fenolos gyantaoldadékot adunk hozzá, mivel ez is alkalmas a találmány szerinti eljárás kivitelezésére. Az is járható út, hogy egy alacsony forráspontú oldószerben oldott alakban lévő novolak gyantát vagy egy vizes diszperziós/emulziót használunk az aggregátum bevonására. Mindenesetre ilyen esetekben gondoskodni kell arról, hogy alacsony forráspontú anyagokat teljesen eltávolítsuk a Söderberg-féle felhasználást megelőzően. Alternatíve a találmány egyik előnyös végrehajtása szerint használhatunk magas forráspontú lágyítóban/oldószerben készített novolak oldatot. Ha oldószert alkalmazunk az aggregátum bevonására, akkor az akár hideg vagy meleg aggregátumszemcsékkel történhet.

Miután a keverékhez a teljes gyantamennyiséget hozzáadtuk, a keverést folytatjuk az aggregátum szemcséinek egyenletes bevonása céljából.

Ha kedvező, hexametilén-tetramint adagolhatunk a törő/keverőbe vizes oldat formájában. Alternatív módon a hexa szilárd vagy porszerű szemcsés anyag alakjában is adagolható. Célszerűen ezt a száraz aggregátumhoz adjuk és egyenletesen diszpergáljuk a gyantával való elkeverése előtt.

A sűrűség beállítására egy lágyítóanyagot is használhatunk, amely alkohol, glikol vagy ehhez hasonló anyag lehet.

A törő/keverőből való szabadon folyós granulált termék felhasználása céljából azt granulált formában beöntjük a Söderberg berendezés köpenyébe. Alternatíve a terméket megolvaszthatjuk akár izosztatikus vagy kompressziós olvasztással vagy vibrációs préseléssel vagy sajtolással megfelelő alakra átalakítva, hogy a Söderberg berendezésbe betáplálható legyen. Az ilyen formázott testek vagy blokkok a berendezésben való lefelé haladásuk során megolvadnak, ha a Söderberg berendezés belső felületének megfelelő hőmérsékletre kerülnek.

A találmány részletesebb leírása céljából több példát közlünk. A példákban és a jelen bejelentésben a százalékos értékek tömegszázalékok (kivéve, ha másra történik utalás), és a hőmérsékletek Celsius fokok (kivéve, ha kifejezetten másra történik utalás).

Valamennyi példában az aggregátum lényegileg egy kalcinált petrolkoksz keverék, finom, közbenső és durva szemcsékből álló, változó szemcsefinomsággal. A finom szemcsék egy 0,0149 mm lyukméretű szitán átesnek, de 0,074 mm lyukméretű szitán fennmaradnak. A közbenső szemcsék a 1,19 mm szitalyukméretű szitán átesnek, de a 0,0149 mm lyukméretű szitán fennakadnak. Az aggregátum durva szemcséi 4,76 mm lyukméretű szitán átesnek, de 1,19 mm lyukméretű szitán fennakadnak.

A példánkban hideg bevonást alkalmazunk. A hideg bevonás abból áll, hogy a szénalapú aggregátumot egy Hobard keverőbe helyeztünk és elkeverjük novolak gyantával, lágyítóval és egyes esetekben hexametilén-tetraminnal. A keverést addig folytatjuk, amíg egyenletes bevonatot érünk el, és egy massza képződik.

A masszából azután szabványos ASTM súlyzóalakú testet készítünk. 100 gramm masszát helyeztünk egy szerszámüregbe és alaktestté préseltük egy Wabas présben. 12 tonna nyomást és 60 másodperces sajtolási ciklusokat alkalmaztunk.

Az alaktesteket elkészítésük után a formából eltávolítjuk, egy sima felületre helyezzük, azután egy tokos kemencében megnövelt hőmérsékleten kezeljük. A kemencében nitrogén atmoszférát tartunk fenn e kezelés alatt. Az 1. ábra szabványos súlyzóalakú próbatestet mutat. Minden egyes próbatestnek két érintkezési felü-

lete van a sima felülettel, amelyre a megemelt hőmérsékleten való kezelés előtt helyeztük. A próbatest alatti rés a felülettől számítva 8 mm-es szabványos maximumnak (magasságnak) felel meg.

Mindegyik példa szerinti próba során, kivéve, ahol erre külön utalás történik, az alkalmazott szénalapú aggregátum kb. 33 t% finom részecskéből, 47 t% közbenső részecskéből és 20 t% durva részecskéből állt. Mindegyik példában novolak gyantával kombinálva lágyítót alkalmaztunk, éspedig 60 tömegrész novolak, 40 tömegrész lágyító arányban. A hexametilén-tetramin t%, ha a példákban erről külön említés történik, a fenolos szilárd gyanta tömegére van számítva. A novolak gyanta szabad fenol t%-a a novolak gyantára van számítva. A szabad fenol t%-ot gázkromatográfiás analízissel mérjük.

*1. példa*

A példa a magas olvadáspontú fenolos novolak gyanta kötőanyagként való használatára vonatkozik, kokszból álló aggregátum masszákhoz, amelyet a Söderberg-eljárásban nyersanyagként adagolunk.

A Söderberg-eljárás során a nyersanyag összetétel szempontjából a kötőanyag folyási hőmérséklete döntő. E példa célja az, hogy bemutassa a különböző összetételű masszák folyási jellegzetességeit, ha különböző novolak gyantákat, különböző lágyítókat és különböző mennyiségű hexá-t használunk.

Valamennyi próba során egy masszát készítünk és súlyzóalakú próbatestté préselünk. Az alaktesteket ezután a formából kivesszük és egy tokos kemencébe helyezzük. Mindegyik próba során az alaktesteket a kemencében mintegy 500 °C-ig terjedő hőmérsékletnek tesszük ki 30 percen keresztül, és azok folyási tulajdonságát megfigyeljük bizonyos időtartam alatt. A súlyzóalakú alaktest ún. megereszkedését a kemence hőmérsékletén kedvezőnek tekintettük. A megfolyás sem lett hibának minősítve. Mihelyt megbizonyosodtunk arról, hogy az alaktest szemmel láthatóan szilárddá vált és nem deformálódott tovább, a hozzá tartozó hőmérsékleti értéket meghibásodási hőmérsékletként jegyeztük fel. A teljes megereszkedés, azaz 0 rés volt hivatva jelezni, hogy a masszák Söderberg-elektródák céljaira alkalmas.

A példa próbáinak eredményeit az 1. táblázat tünteti fel. Az alkalmazott novolak gyanták betűvel lettek jelölve. Mindegyik gyantát részletes lábjegyzetben ismertettük. Miután az alaktesteket a kemencéből eltávolítottuk, szemmel észrevételeztük és az észrevételt feljegyeztük.

1. táblázat

| Novolak gyanta (1) | A gyanta körülbelüli olvadáspontja | Szabad fenol t% | Novolak gyanta %* | Hexa t% | Használt lágyító (2) | Meghibásodási hőmérséklet °C | Megjegyzések (3) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 90 °C | 6–10 | 10 | 0 | E. G. | 150 | 1,2 |
| | | | 15 | 0 | E. G. | 200 | 1,2 |
| | | | 20 | 0 | E. G. | 400 | 1,2 |
| A | 90 °C | 6–10 | 10 | 2 | E. G. | 150 | 1,2 |
| | | | 15 | 2 | E. G. | 200 | 1,2 |
| | | | 20 | 2 | E. G. | 400 | 1,2 |
| A | 90 °C | 6–10 | 10 | 5 | E. G. | 150 | 1 |
| | | | 10 | 10 | E. G. | 150 | 1 |
| | | | 20 | 5 | E. G. | 150 | 1,2,3 |
| B | 90 °C | 6–10 | 10 | 0 | E. G. | 150 | 1 |
| | | | 10 | 2 | E. G. | 150 | 1 |
| | | | 15 | 0 | E. G. | 150 | 1 |
| | | | 15 | 2 | E. G. | 150 | |
| C | 110–115 °C | 3 | 10 | 9 | E. G. | 200 | |
| | | | 10 | 9 | T. E. G. | 200 | 4 |
| | | | 15 | 9 | T. E. G. | 300 | 4 |
| | | | 15 | 9 | M. P. | 500 | 4 |
| | | | 20 | 9 | T. E. G. | 400 | 4 |
| D | 80–90 °C | <1 | 10 | 0 | E. G. | 200 | 5 |
| | | | 10 | 2 | E. G. | 200 | 5 |
| | | | 10 | 0 | T. E. G. | 300 6 | |
| | | | 20 | 0 | E. G. | 200 | 6 |
| | | | | 2 | T. E. G. | 300 | 6 |

| Novolak gyanta (1) | A gyanta körülbelüli olvadáspontja | Szabad fenol t% | Novolak gyanta %* | Hexa t% | Használt lágyító (2) | Meghibásodási hőmérséklet °C | Megjegyzések (3) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E | 115–120 °C | <2 | 10 | 0 | E. G. | 300 | 7 |
| | | | 10 | 0 | E. G. | 300 | 7 |
| | | | 10 | 0 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 10 | 2 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 15 | 0 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 15 | 0 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 20 | 0 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 20 | 2 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 20 | 2 | M. P. | 500 | 7 |
| | | | 20 | 0 | D. B. E.–4 | 500 | 7 |
| F | 140–150 °C | <5** | 15 | 2 | M. P. | 500 | 7 |
| | | | 15 | 2 | T. E. G. | 500 | 7 |
| | | | 15 | 2 | E. G. | 500 | 7 |

hexa = hexametilén-tetramin

* gyanta szilárd anyagára számítva, és kifejezve t%-ban a gyanta szilárdanyag plusz aggregátum össztömegére

** metakrezol

*** hexametilén-tetramin

1) Az A, B, C, D és E gyanták kereskedelmi forgalomban kaphatók. Az F gyanta kísérleti gyanta volt. E gyanták leírása a következő:
   - A. Novolak gyanta 90 °C-os olvadásponttal, amely etilénglikol oldatban 65 tömeg%-os szilárdanyag tartalommal kerül forgalomba; viszkozítása 4500–6500 mPa.s 25 °C-on, szabad fenol tartalma 6–10 tömeg%.
   - B. Novolak gyanta, amely hasonló az A polimerhez, kivéve, hogy 70–75 tömeg%-os szilárdanyag tartalmú etilénglikolos oldatként kerül forgalomba, 20 000-től 40 000 mPa.s viszkozitással (mintegy 20%-os glikoltartalommal).
   - C. 110 °C–115 °C olvadáspontú novolak gyanta, maximum 3%-os szabad fenoltartalommal 9% hexá-val elkeverve és porrá őrölve, 98%-a 0,074 mm lyukbőségű szitán átesik.
   - D. Novolak <1% fenoltartalommal és 85-90 °C olvadásponttal, amely pikkelyes formában kerül forgalomba, őrlési finomsága 98%-ban a 0,074 mm lyukbőségű szitán átesik.
   - E. Novolak <2% fenoltartalommal és 115–120 °C-os olvadásponttal, por formában kerül forgalomba, 98%-a a 0,074 mm lyukbőségű szitán átesik.
   - F. Kísérleti meta-krezol-formaldehid novolak gyanta <5% szabad metakrezol-tartalommal és 140–150 °C olvadásponttal, őrlési finomsága 98%-ban 0,074 mm lyukbőségű szitán átesik.
2) Az alkalmazott lágyítók a következők voltak:
   - E. = etilénglikol (198 °C forráspont)
   - T. E. G. = trietilénglikol (287 °C forráspont)
   - M. P. = m-pirol (vagyis N-metil-pirrolinon, 202 °C forráspont)
   - D. B. E.-4 = a DuPont gyár dibázikus észter készítménye: dimetil-szukcinát (196 °C forráspont)
3) A megjegyzések a következők:
   1. Túlzott fenolszag
   2. Enyhe deformáció
   3. Nagyon kis deformáció
   4. Nagyobb alaktartás, enyhébb kiterjedés
   5. Száraz pelyhes megjelenés (lehetséges gyanta elpárolgás)
   6. Nagyobb alaktartás
   7. Egyenletes megereszkedés (nincs rés)

Az 1. példában használt gyantákból levonható következtetések a következők:

Ha a próba során az alaptestnek maradt a képlékenysége, mintegy 500 °C-os hőmérséletre való felmelegítése közben, akkor az alaktestben alkalmazott gyanta különösen alkalmas a Söderberg-elektródák nyersanyagaként.

Az A, B vagy D gyanták alkalmazása során (100 °C alatti olvadáspontúak) nem megfelelő meghibásodási hőmérsékleteket (jóval 500 °C alatti hőmérsékletek) figyeltünk meg, függetlenül az alkalmazott hexametilén-tetramin koncentrációtól.

A C, E és F gyanták alkalmazása során (100 °C feletti olvadáspontúak) szintén nem megfelelő meghibásodási hőmérséleteket észleltünk, ha 9% hexametilén-tetramint alkalmaztunk. Megfelelő képlékenység 500 °C-nál akkor volt lehetséges, ha az alkalmazott hexametilén-tetramin mennyisége 2% vagy ennél kevesebb, egyes esetekben magasabb forráspontú lágyító alkalmazása mellett.

Az 1. példa adatai azt mutatják, hogy nagyobb molekula tömegű novolakok magasabb forráspontú oldószerekkel és kevés hexamatilén-tetramin adagolás nélkül a masszák kellő képlékenységet és folyósságot kölcsönöznek, ha a masszakeveréket mintegy 500 °C hőmérsékletnek tesszük ki. Ez az a hőmérséklet, amelyet a Söderberg-eljárásban használnak. Ezért a felso-

rolt novolakok magas forráspontú oldószerekkel és kevés vagy hexametilén-tetramin adagolás nélkül alkalmasak arra, hogy a Söderberg elektródák megfelelő kötőanyagként felhasználhatók legyenek.

2. példa

A 2. példa próbái még világosabban szemléltetik a massza keverék folyósságának és képlékenységének feltételeit megemelt hőmérsékleten. A koksz aggregátum keverék lényegében azonos volt az 1. példa szerintivel. A homogenizálási, keverési és préselési műveletek szintén hasonlóak az 1. példában leírtakhoz. A példában az alaktestek megfolyási tulajdonságait kb. 500 °C-on 30 percig vizsgáltuk. Minden egyes esetben az alaktesteket a kemencéből való eltávolítás után lehűtöttük és a sima felületre helyeztük, hogy a formatest közepén lévő rés nagyságát meghatározzuk. Mennél alacsonyabb a mérési érték, annál jobb a massza képlékenysége és folyóssága.

A 8 mm-es maximális rés mérése azt mutatja, hogy folyás nincsen (vagyis az alaktest hideg préselt állapota méreteiben nem változik). Ilyen massza alkalmatlan a Söderberg-eljárásban. Ezzel szemben, ha a rés mértéke zérus, akkor a készítmény használható.

A próbák eredményeit a 2. táblázatban foglaljuk össze:

2. táblázat

| Gyanta (1) | Körülbelüli olvadáspont | Szabad fenol t% | Gyanta t% (2) | Hexa* t% | Résméret mm-ben |
|---|---|---|---|---|---|
| Novolak por „G" | 105–110 °C | <3,5 | 15 | 2 | 5,3 |
| | | | 15 | 4 | 5,3 |
| Novolak por „E" | 115–120 °C | <0,2 | 15 | 0 | 0 |
| | | | 15 | 4 | 3 |
| Novolak por „F" | 140–150 °C | <0,05 | 15 | 0 | 0 |
| | | | 15 | 4 | 0 |

1) Az egyes gyanták részletes leírása:
G. Kereskedelmi forgalomban kapható novolak por 105–110 °C olvadásponttal és ,5 t%-os szabad fenol tartalommal, 98 t%-ban 0,074 mm lyuksűrűségű szitán átesik.
Az E és F gyantákat az 1. példában ismertettük.

2) Gyanta szilárdanyagra számítva a gyanta szilárdanyag plusz aggregátum összegének t%-ában kifejezve.
Megjegyzés:A próbák során tietilénglikol lágyítót használunk. A gyanta tömegaránya a lágyítóhoz ugyanaz, mint az 1. példa esetében, vagyis 60:40.

* hexametilén-tetramin

A 2. példából levonható következtetések a következők:

A 2. példában háromfajta gyantát vizsgáltunk, amelyek olvadáspontja 100 °C felett volt. Az F gyanta, a legmagasabb olvadásponttal rendelkező (140 °C–150 °C), alkalmas a Söderberg-féle alkalmazásra, akár 4 t% hexametilén-tetraminnal, akár anélkül. Az E gyanta a következő legmagasabb olvadáspontú (115 °C–120 °C) hexa nélkül alkalmas a Söderberg alkalmazásra, de nem alkalmas 4% hexametilén-tetraminnal. A legalacsonyabb olvadáspontú F gyanta (105 °C–110 °C) kevésbé alkalmas, ha hexametilén-tetraminnal együtt alkalmazzuk.

A példákból világosan kitűnik, hogy azok a novolak gyanták, amelyek olvadáspontja >100 °C, ha trietilén-glikollal és 2 t% hexametilén-tetraminnal vagy kevesebbel kombinálva kerülnek alkalmazásra, megfelelő kötőanyagok a Söderberg-elektródok nyersanyagaként, minthogy a kötőanyagok segítségével készült masszák kiváló folyási sajátságokkal rendelkeznek 500 °C hőmérsékletnél.

3. példa

Ebben a példában az aggregátum összetétele 10 tömeg% durva, 58 tömeg% közbenső és 32 tömeg% finom részecske volt. A fenolos gyanta koncentrációja az aggregátum plusz gyanta szilárdanyag-tartalomra számítva 15 tömeg%. A fenolos gyanta trietilén-glikol tömegaránya 60/40 volt. A keverési, őrlési és préselési műveletek az 1. példában leírtakkal azonosak. A példában az alaktesteket folyási tulajdonságokra kb. 500 °C-on 30 percig vizsgáltuk. Az alaktesteket a kemencéből való eltávolítás után lehűlni hagytuk, és egy sima felületre helyeztük, ahol a rés nagyságát meghatároztuk. Mennél kisebb a rés, annál jobb a massza képlékenysége és folyóssága.

A példában szereplő próbák eredményét a 3. táblázat mutatja:

3. táblázat

| Gyanta típus | Körülbelüli olvadáspont | Szabad fenol t% | Hexa t% | Résmérés mm-ben |
|---|---|---|---|---|
| A | 90 °C | 6–10 | 0 | 1 |
| A | 90 °C | 6–10 | 9 | 3 |
| E | 115–120 °C | 2 | 9 | 3 |

* hexametilén-tetramin

A 3. példából levonható következtetések a következők:

A 3. példában egy alacsony olvadáspontú (90 °C). A gyanta, és egy magas olvadáspontú (115–120 °C) E gyanta került vizsgálatra. Ismét bebizonyosodott, hogy az alacsony olvadáspontú gyanták alkalmatlanok a Söderberg-féle elektródokhoz akár magas, akár 0 hexametilén-teramin adagolással, továbbá az is, hogy magasabb olvadáspontú gyanták nem alkalmasak akkor, ha a hexametilén-tetramin koncentráció eléri a 9%-ot.

Ha összehasonlítjuk a 2. példa szerint E próbát a 3. példa szerinti E próbával (ámbár az aggregátum összetételében kisebb eltérés van), akkor azt látjuk, hogy a 2. példa szerinti E gyanta alkalmas a Söderberg felhasználásra, hexametilén-tetramin adagolás nélkül, a 3. példa pedig azt mutatja, hogy az E gyanta nem megfelelő 9 t% hexametilén-tetramin adagolással sem.

Ez a példa a kokszosodási érték és a polimer molekulatömege (olvadáspontja) valamint a térhálósítórendszer (hexa) mértéke közötti összefüggést vizsgálja. A Söderberg masszák készítése során célszerűen szén kátrányszurkot alkalmazunk 45%-os vagy ennél magasabb kokszosodási értékkel.

A példa szerinti próbák eredményei a 4. táblázatban vannak feltüntetve.

4. táblázat

| Gyanta típus | Körülbelüli olvadáspont | Kokszosodási érték (%)* |
|---|---|---|
| A | 90 °C | 40 |
| C | 110–115 °C | 45 |
| D | 85– 90 °C | 35 |
| E | 115–120 °C | 50 |
| F | 140–150 °C | 58 |
| Hexametilén-tetramin a fenoltartalmú szilárd anyagra számítva | | |
| E+2% hexametilén-tetramin | 115–120 °C | 53 |
| E+9% hexametilén-tetramin | 115–120 °C | 58 |
| C+4% hexametilén-tetramin | 110–115 °C | 50 |

* szén (kokszosodási) értékek termogravimetrikus elemzés alapján.

A 4. példából levonható következtetések a következők:

A 4. példa szerinti novolak gyanták, 100 °C feletti olvadásponttal oly kokszosodási értékkel rendelkeznek, amelyek azonosak vagy nagyobbak voltak, mint a szénalapú kátrányos szurok kokszosodási értékei. Ha hexametilén-tetramint használtunk, a kokszosodási értékek növekedtek. Ez azt mutatja, hogy 100 °C fölötti olvadáspontú novolak gyanták alkalmazása szénkátrányszurok helyett a Söderberg massza összetétele szempontjából előnyös és az elektródák javított kokszosodási értékeit eredményezi.

Az 1–4. példákból levonható következtetések összefoglalóan:

Megfelelő Söderberg-elektróda massza készíthető novolak gyanta alapú kötőanyaggal, ha a novolak gyanta olvadáspontja 100 °C vagy annál magasabb, célszerűen a 110–140 °C. A novolak kis mennyiségű hexametilén-tetraminnal együtt is alkalmazható (a gyanta szilárdanyag tartalmára számítva 5 tömeg% vagy ennél kisebb értékek mellett). A hexametilén-tetramin adalék mennyisége 3 tömeg%, vagy annál kevesebb, célszerűen 1,5–2,5 tömeg%. Az 1. példa azt mutatja, hogy a kielégítő elektróda massza akkor készíthető novolak gyanta kötőanyaggal, ha a novolak gyanta fenoltartalma 6 t% alatti. Célszerűen a novolak gyanták 4 t% alatti szabad fenol-tartalma az optimális.

A találmány szerinti készítmény tehát számos előnnyel jár azon iparágakban, amelyek Söderberg-elektródát használnak. Egy elektróda sűrűsége összefügg az szilárdsággal, eróziós ellenállással, elektromos ellenállással és a szénfogyasztással. A találmány szerinti elektródák jobb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a hideg kátrányszurokkal készült elektródák.

A példákban lévő adatok azt bizonyítják, hogy megfelelő, sőt annál jobb tulajdonságú Söderberg masszák állíthatók elő, ha a találmány szerinti, magas széntartalmú fenolos novolakokat használunk.

Míg a porított kalcinált antracit használata előnyös a szénalapú aggregátumhoz, a találmány szerint ilyen és hasonló aggregátumok keverhetők porított antracitból, porított szénből, porított grafitból és hasonló anyagokból, így finoman lehet szabályozni a Söderberg berendezésben gyártandó termék fizikai és elektromos tulajdonságait.

A találmány alkalmazása általában előnyös a szükséges kötőanyag mennyiségét, a kötőanyag tisztaságát, a hatóanyagban lévő kedvezőtlen vegyi anyagok mennyiségének lényeges csökkenését illetően; javul a termék szerkezete, a nyersanyagok hozzáférhetősége és a környezetvédelmi biztonság, ha összehasonlítjuk ezt az ismert szénalapú kátrányszurokkal.

A találmány szerinti fenolos gyanta, ha az a szén alapú aggregátumra számítva 10–15 tömeg%-ban kerül felhasználásra, a Söderberg massza kötőanyag szerepét tölti be az elszenesedett termékekben is. Vagyis hatása összehasonlítható az ismert eljárással, ahol szurkot alkalmaznak az aggregátumra számítva 30–35 tömeg% mennyiségben.

A kötőanyag hamutartalma és tisztasága rendkívül fontos az anódkészítés és elektromos tulajdonságok szempontjából. A találmány szerinti gyanta kötőanyag alkalmazásával ezek a paraméterek jobban szabályozhatók. Ezzel ellentétben az ipari gyakorlatban jelenleg igen nehéz ezeket a paramétereket beállítani akkor, ha szénalapú kátrányos szurkot használnak. Hasonlóképpen a találmány szerinti gyanta kötőanyag alkalmazása jobban szabályozhatóvá tesz olyan tulajdonságokat, mint a kinol oldhatatlan, benzol oldhatatlan maradék, amely paramétereket gyakran tekintenek problematikusnak, ha szurok kötőanyagot alkalmaznak. Kiküszöbölhető a különböző fajta szénalapú szurkok összekeverési művelete optimális tulajdonságok kialakítása végett. A termék homogenitás adagonként biztosítható, és az is, hogy a folyamatosan gyártott termékek az optimális teljesítményt adják.

A kötőanyag mennyisége csökkenthető a találmány szerint, az anódporozitás jobban ellenőrizhető, ez pedig döntő az elektromos tulajdonságok szempontjából. Általában az elektróda szerkezet homogenitása javítható. Hasonlóképpen számos esetben javul az eróziós ellenállás is.

A környezetvédelem biztonsága szempontjából a szennyezés és a gázfejlődés lényegesen csökken. A szénalapú kátrányos szuroknak a levegőbe kerüléséből származó rákkeltő hatás csökkenthető.

Bár a találmányt a leírásban részletesen ismertettük előnyös kiviteli alakjaival együtt, a leírás inkább nem korlátozó jellegű, minthogy olyan módosításokat eszközölnek, amelyek a találmány körébe tartoznak.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Készítmény Söderberg folyamatos szénelektródák előállítására, amely szénalapú aggregátumot és kötőanyagot tartalmaz, *azzal jellemezve,* hogy az alapanyag szemcsés szénalapú aggregátum masszából és kötőanyagként 5–20 t% legalább 100 °C olvadáspontú, legfeljebb 4 t% szabad fenoltartalommal rendelkező novolak gyantából, 20–50 tömeg% legalább 200 °C forráspontú lágyítóból és a fenolos gyanta szilárdanyag tartalmára számítva 0%–5 tömeg% hexametilén-tetraminból áll.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a készítmény a fenolos novolak gyantával legfeljebb azonos mennyiségű szurkot tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy 250 °C forráspontú lágyítót tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a lágyító glikol, glikoléter, glikol-észterek, kétbázisú észterek, antracénvegyület, pirolidon és ezek keverékei.

5. A 4. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a glikol dietilén-glikol vagy trietilén-glikol.

6. A 4. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a glikol polietilén-glikol.

7. A 4. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a lágyító bázisú észter, előnyösen a dipinsav dimetilészter, glutánsav-dimetilészter, borostyánkősav-dimetilészter és ezek keverékei.

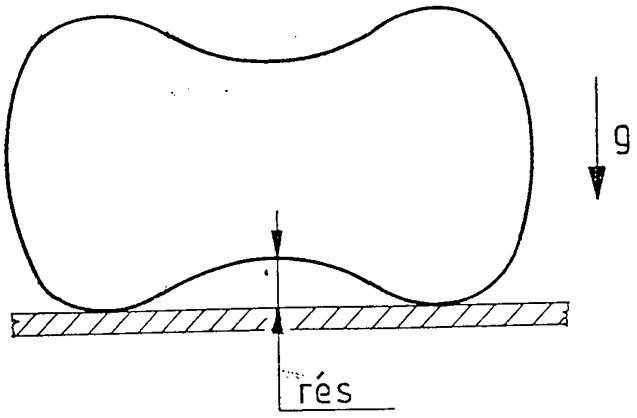
8. A 4. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a lágyító antracén vegyület előnyösen antracénolaj vagy naftalintartalmú vegyület.

9. Szabadon folyós gyantával bevont aggregátum készítmény Söderberg folyamatos szénelektródák előállítására, *azzal jellemezve,* hogy szemcsés szénalapú aggregátumok szilárdanyag tartalmukra számítva 5–20 t% novolak gyanta kötőanyaggal vannak bevonva, amely 20–50 tömeg% legalább 200 °C forráspontú lágyítót és a novolak gyantára számítva 0–5 t% hexametilén-tetramint tartalmaznak.

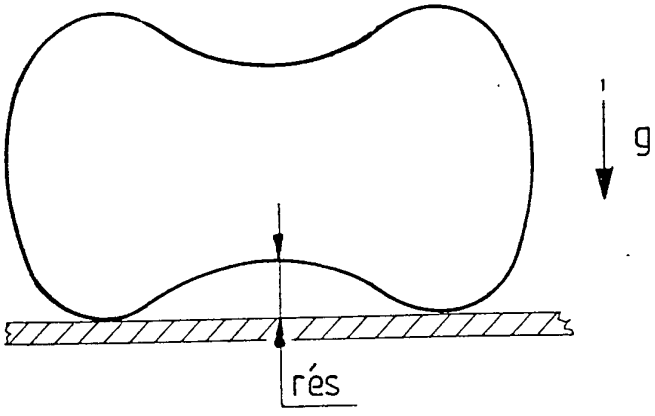
10. A 9. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a szemcsés szénalapú aggregátum bevonására alkalmazott fenolos gyanta pikkelyes alakban vagy meleg olvadék alakban van.

11. A 10. igénypont szerinti készítmény *azzal jellemezve,* hogy a szemcsés szénalapú aggregátum bevonására használt fenolos novolak gyanta oldatban van, amelynek oldószere 200 °C körüli forráspontú.

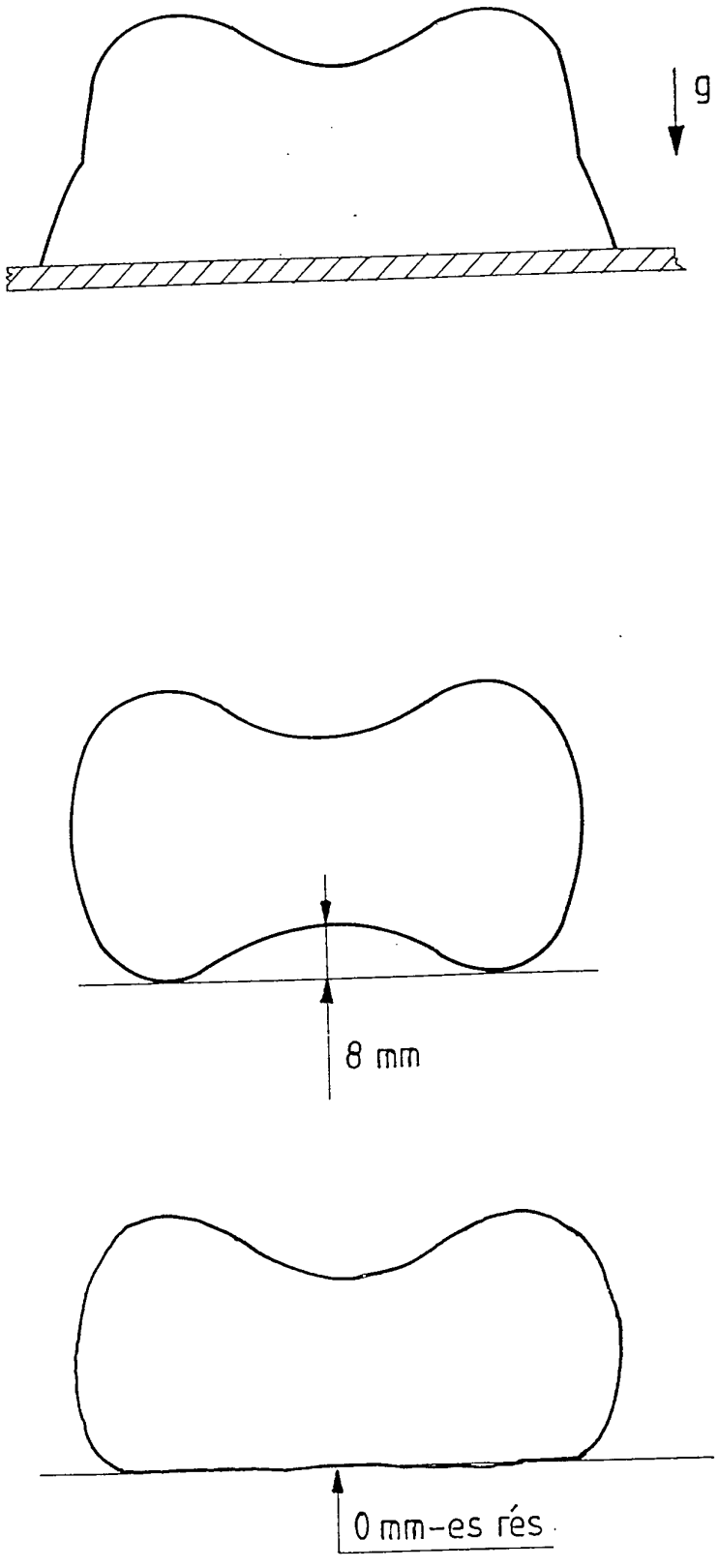
12. A 9. pont szerinti készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a szemcsés szénalapú aggregátum bevonására alkalmazott fenolos novolak gyanta vizes diszperzió/emulzió alakban van.




1. ábra




2. ábra




3. ábra