



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 145 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/52
C 04 B 26/12
C 04 B 26/26
C 25 B 11:12
C 25 C 3:12
H 05 B 7:09

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 333 242 1	(22)	02.10.89	(44)	21.03.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Chandramouli, Pitchaiya, US
(73)	BORDEN, INC., 180 East Broad Street, Columbus, Ohio 43215, US
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

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

(55) Zulaufzusammensetzung; Herstellung; Söderberg-Dauerkohleelektrode; Verfahren; Mischung; kohlenstoffhaltiges Aggregat; Novolackharzbinder; Weichmacher; Hexamethylentetramin; Phenolanteil; Mindestverkokungswert

(57) Die Erfindung betrifft eine Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode und ein Verfahren zur Herstellung derselben. Die Zusammensetzung ist eine Mischung, die ein kohlenstoffhaltiges Aggregat, einen Novolackharzbinder, einen Weichmacher und Hexamethylentetramin einschließt. Das Novolackharz des Binders hat einen Schmelzpunkt von mindestens 100°C und einen freien Phenolanteil von höchstens 4%, bezogen auf die Masse der Novolackharzfeststoffe. Der Restverkokungswert der Zusammensetzung ist mindestens so hoch wie der bevorzugte Mindestverkokungswert traditioneller Söderberg-Massen, die auf Kohlenteerpechbinder basieren.

Patentansprüche:

1. Zulaufzusammensetzung für die Herstellung einer Söderberg-Dauerkohleelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung ausreichend beweglich ist, um das Söderberg-Temperaturgefälle als bewegliche viskose Schicht zu durchlaufen, und die bewegliche viskose Schicht aus der erwärmten Zusammensetzung als pastenartige Masse in die Verbrauchszone der Söderberg-Elektrode eintritt, hart wird und vollständigen Elektrodencharakter annimmt sowie ferner dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung aus einem kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregat, Phenolharzbinder, Weichmacher mit einem Siedepunkt von mindestens etwa 200°C in einem Anteil von 0–50% auf der Basis der kombinierten Masse von Harzfeststoffen und Weichmacher und 0% bis höchstens 5% Hexamethylentetramin, bezogen auf die Phenolharzfeststoffe, besteht, wobei der Phenolharzbinder aus Novolackphenolharz besteht, das durch einen Mindestschmelzpunkt von 100°C und einen freien Phenolgehalt von höchstens 4 Masseanteilen in %, gemessen durch gaschromatographische Analyse, gekennzeichnet ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zulaufzusammensetzung Pech in einem Masseanteil einschließt, der dem Masseanteil des Novolackphenolharzes entspricht und darunter liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher einen Siedepunkt von mindestens 250°C hat.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Glykol, Glykolestern, aromatischem Alkohol, Anthracenöl, Pyrol und ihren Mischungen besteht.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glykol aus Diethylenglykol oder Triethylenglykol besteht.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glykol ein Polyethylenglykol ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher ein zweibasiges Ester ist, ausgewählt aus einer Gruppe, die aus Adipin dimethylester, Glutardimethylester, Succindimethylester und ihren Mischungen besteht.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher ein aromatischer Alkohol ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher eine heterocyclische Verbindung, wie z. B. 2-Pyrrolidon, ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher eine Anthracenverbindung, wie z. B. Anthracenöl, oder eine Naphthalverbindung ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der freie Phenolgehalt maximal 2 Masseanteile in %, gemessen durch gaschromatische Analyse, beträgt.
12. Verfahren für die Herstellung einer Zulaufzusammensetzung für eine Söderberg-Dauerkohleelektrode aus einem kohlenstoffhaltigen Teilchenaggregat, einem Harzbinder, der ein Phenolformaldehyd-Novolakharz in Teilchenform oder in Form einer Schmelzmasse einschließt, und Hexamethylentetramin, wobei das Novolakharz einen Schmelzpunkt von mindestens 100°C und einen Gesamtgehalt an flüchtiger Substanzen bei 135°C von höchstens 5 Masseanteilen in %, bezogen auf die Harzfeststoffe, einschließlich eines freien Phenolgehalts von höchstens 4 Masseanteilen in % der Harzfeststoffe, gemessen durch gaschromatographische Analyse, hat, **dadurch gekennzeichnet**, daß es folgendes umfaßt:
Mischen des Teilchenaggregats mit einer ausreichenden Menge Harzbinder, so daß die Feststoffe des Harzes 6–15 Masseanteile in % des Aggregats ausmachen, und mit 0–5 Masseanteilen in % Hexamethylentetramin, bezogen auf die Masse des Phenolformaldehyd-Novolakharzes für die Beschichtung des Aggregats, um ein freifließendes, harzbeschichtetes Aggregatmaterial herzustellen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Glykol, Glykolester, aromatischem Alkohol, Anthracenöl, Pyrol und ihren Mischungen besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glykol aus Diethylenglykol oder Triethylenglykol besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glykol Polyethylenglykol ist.

16. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher ein zweibasiger Ester ist, ausgewählt aus einer Gruppe, die aus Adipindimethylester, Glutarindimethylester, Succindimethylester und ihren Mischungen besteht.
17. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher ein aromatischer Alkohol ist.
18. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher eine heterocyclische Verbindung, wie z. B. 2-Pyrrolidon, ist.
19. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Weichmacher eine Anthracenverbindung, wie z. B. Anthracenöl, oder eine Naphthalenverbindung ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Anfang des 19. Jahrhunderts wurde von Söderberg eine Technologie für die Herstellung einer Dauerkohleelektrode entwickelt. Das sog. Söderberg-Verfahren produziert eine selbstbrennende oder Dauerelektrode, die kontinuierlich aus einer Weichkohlemischung gebildet wird, welche in demselben Ofen gebrannt wird, in dem sie verwendet wird.

Das Söderberg-Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren, das den Zusatz einer Masse zum oberen Ende der Einrichtung zur Elektrodenherstellung einschließt. Diese Masse ist eine Mischung aus einem kohlenstoffhaltigen Aggregat und einem Pechbinder. Die Masse ist beweglich genug, um das Temperaturgefälle zu durchlaufen. Die Temperatur steigt, wenn sich die Masse dem Bereich der elektrolytischen Zelle nähert. Während dieser Wanderung setzt normalerweise das Aushärten der Masse zu einer Art Gel oder Gallert mit Verlust flüchtiger Substanzen ein, wobei die Masse Thermoplastizität beibehält, während die Fließfähigkeit nicht hoch genug ist, um starken Überlauf der Masse zu verursachen. Die bewegte Masse nähert sich dann der Verbrauchszone, wo sie durch Verdichtung und Graphitieren des Binders bei Einwirkung der Betriebstemperaturen der elektrolytischen Zelle hart wird und die vollständige Form der Elektrode annimmt. Die Elektrode wird in der Zelle nicht nur gebraucht, sondern ständig verbraucht (aufgezehrt).

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

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

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

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

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

Das Söderberg-Verfahren kann auch für die Herstellung von Elektroden für den Einsatz in Elektroöfen angewendet werden. Dabei handelt es sich im allgemeinen um künstliche Graphitelektroden. Die Masse für solche Elektroden wird aus aschearmen Kohle oder Petrolkoks hergestellt. Diese Stoffe werden zerkleinert und kalzinieren, um flüchtige Substanzen zu entziehen, und dann mit Teer oder Pech als Binder gemischt. Die entstehende Masse kann dann im Söderberg-Verfahren für die Herstellung der gewünschten Elektrode verwendet oder, alternativ, geformt oder extrudiert oder gepreßt werden, um eine Roh Elektrode zu produzieren, die gebrannt, dann gereinigt und so verwendet oder auf eine gewünschte Form für einen spezifischen Verwendungszweck bearbeitet wird. Im Vergleich zu den vorgebrannten Elektroden, haben die so hergestellten Elektroden hinsichtlich ihrer Dichten, Plastizität, elektrischen Eigenschaften und dgl. im allgemeinen eine geringere Gebrauchslleistung. Söderberg-Elektroden werden grundsätzlich in der Aluminiumreduktion, der Calciumkarbidproduktion, der Produktion von Elektrodenrohren, der Verarbeitung von armem Kupferstein und anderer Eisenlegierungen und in Verhüttungsverfahren eingesetzt. Sie werden auch in der Phosphorherstellung verwendet.

Der Gehalt der Rohfüllstoffe, aus denen Söderberg-Elektroden hergestellt werden, an flüchtigen Substanzen kann im Bereich von 5% bis 15% liegen. Für Petrolkoks sind 10% typisch. In der Kalzinierung werden Kohlenwasserstoffe entzogen, und der Koks macht eine Volumenschrumpfung durch, was einen Dichteanstieg zur Folge hat. Der Masseverlust kann 25% oder mehr betragen. Wenn der Rohstoff nicht kalzinieren wird, finden die Freisetzung flüchtiger Substanzen und die Schrumpfung während der Elektrodenbildung statt und können zu gerissenen Strukturen führen.

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

In Bindern im Söderberg-Verfahren werden allgemein Kohlenterteerpechanteile von 30% bis 35%, bezogen auf die Masse der Elektrodenmasse, verwendet. Ein so hoher Pechgehalt führt zu übermäßiger Rauchentwicklung und zu einem Verlust flüchtiger Substanzen, was wiederum zu Elektroden mit geringer Integrität führt. Außerdem steht Kohlenterteerpech unter starkem Umweltdruck und wird einer genauen Prüfung auf krebserrigende Eigenschaften unterzogen, die flüchtigen Bestandteilen, wie z.B. „Pyren“, zugeschrieben werden. Die Entwicklung dieser Bestandteile spielt im Söderberg-Verfahren eine dominierendere Rolle, was vor allem auf die starke Einwirkung solcher Dämpfe im Söderberg-Verfahren auf die Arbeitskräfte zurückzuführen ist. Betriebe, die das Söderberg-Verfahren anwenden, stehen daher unter starkem Druck, aufwendige und unerschwingliche Umweltschutzmaßnahmen einzuführen, auf Alternativverfahren, wie z.B. das „Verfahren der vorgebrannten Elektrode“ zurückzugreifen, das zusätzliche Kapitalinvestition, kostspielige neue Ausrüstung und Umrüstung verlangt, oder auf umweltsicherere Bindersysteme zurückzugreifen, während der Kohle(nstoff)ausnutzungsgrad der Binderelektrode nicht geopfert wird. Diese Nachteile haben dazu geführt, daß das Söderberg-Verfahren nicht mehr begünstigt wird. Selbst bei vorgebrannten Elektroden gibt es jedoch Nachteile, wie z.B. Porosität, die ein großes Problem darstellt, das strikte Kontrollen erfordert, um Oxidation zu vermeiden und die Kohle(nstoff)nutzung zu maximieren.

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

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

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

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

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

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

Fig. 3a ist ein Diagramm, das eine wärmebehandelte Hantel aus einer Zusammensetzung zeigt, die vermutlich eine geeignete Zusammensetzung (d.h. eine erfolgreiche Zusammensetzung) wäre. Die Hantel wurde der Ofenwärme ausgesetzt und sank oder

rutschte vollständig zusammen. Ein Spalt h ist nicht mehr vorhanden ($h = 0$). Daher hätte die verwendete Zusammensetzung geeignete Fließeigenschaften für die Herstellung einer Söderberg-Elektrode.

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

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

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

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

Es stellte sich überraschend heraus, daß geeignete Zusammensetzungen für die Verwendung in Söderberg-Anwendungen geschaffen werden können, wenn solche Novolakharze allein verwendet und im Hinblick auf die relative Molekülmasse (Schmelzpunkt) richtig gewählt werden. Solche Zusammensetzungen liefern vergleichbare und manchmal sogar bessere Kohlenstoffanteile im Vergleich zu Kohlenteerpech. Es wurde auch festgestellt, daß einige Novolakharze mit begrenzten Mengen Hexamethylentetramin verwendet werden können und die notwendigen thermoplastischen Eigenschaften noch beibehalten. Mit geeigneten Novolakharzen mit Schmelzpunkten von über 100°C werden z. B. Restkohlenstoffwerte von mindestens 50% erreicht, wenn diese Harze unter inerten Bedingungen bis 800°C (1 472°F) pyrolysiert werden. Solche Werte können mit dem zurückgehaltenen Kohlenstoffwert von pyrolysiertem Kohlenteerpech verglichen werden. Außerdem wurde festgestellt, daß die genannten Harze eine bedeutende Hochtemperaturbeweglichkeit und -plastizität in Gegenwart kleiner Mengen eines Härtungsmittels, wie z. B. Hexamethylentetramin, in Anteilen von 5% oder weniger und, vorzugsweise, von 1,5% oder weniger (auf der Basis der Masse des Novolakphenolharzes) beibehalten. Solche Zusammensetzungen tragen auch zu einer besseren Kohlenstoffretention nach Pyrolyse bei. Geeignete Härtungsmittel sind Formaldehyddonatoren, wie z. B. Paraformaldehyd, und Trisaminohydroxymethan sowie Hexamethylentetramin. Hexamethylentetramin ist das bevorzugte Härtungsmittel. Kohlenteerpech und Binder nach dem Stand der Technik werden durch die Entwicklung schädlicher Dämpfe und stechenden Geruch beeinträchtigt. Die in dieser Erfindung verwendeten Novolakharze werden so hergestellt und sind dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Harze an freiem Phenol (Monomer) unter 4 Ma.-% und vorzugsweise unter 2 Ma.-%, auf die Harzfeststoffe bezogen, liegt. Auf diese Weise kann das Problem der Entwicklung schädlicher Dämpfe bei den bekannten technischen Lösungen wesentlich reduziert werden.

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

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

Der hier verwendete Terminus „kohlenstoffhaltiges Aggregat“ bezieht sich auf das kohlenstoffhaltige Teilchenmaterial, das für die Herstellung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen verwendet wird.

Das feste kohlenstoffhaltige Teilchenaggregat kann kalzinierter Anthrazit oder Petrolkoks oder ein anderer geeigneter aschearmer, kohlenstoffreicher Stoff sein. Ein niedriger Gehalt an Verunreinigungen ist in dem kohlenstoffhaltigen Aggregat höchst erwünscht. Reinheit und spezifischer elektrischer Widerstand der Anode oder anderen Elektrode, die mit dem Söderberg-Verfahren hergestellt wird, spielen eine wichtige Rolle. Die Harze werden daher einer kritischen Kontrolle unterzogen, um Binder zu liefern, die von unerwünschtem Schwefel, Natrium und anderen ähnlichen Verbindungen weitgehend frei sind.

Das kohlenstoffhaltige Aggregat ist vorzugsweise ein klassiertes Koksaggregat. Das Aggregat kann eine Mischung aus feinen Teilchen, groben Teilchen und einer Zwischenteilchenfraktion sein. Die Korngrößen aller dieser Teilchen werden im allgemeinen im Bereich von 4 mesh (Sieb-Nr. 4) bis 200 mesh (Sieb-Nr. 200) gemäß U.S.-Standardsiebgröße liegen. Die Mischung ist jedoch

vorzugsweise so klassiert, daß die Feinanteile etwa 40% des Aggregats ausmachen und durch ein Sieb Nr. 100 (100 mesh) gehen, jedoch auf einem Sieb Nr. 200 zurückgehalten werden; die groben Teilchen machen etwa 50% des Aggregats aus und gehen durch ein Sieb Nr. 4, werden jedoch auf einem Sieb Nr. 14 zurückgehalten. Die Zwischenteilchenfraktion bildet den Rest, d. h., sie besteht aus Teilchen, die zwischen den feinen und groben Teilchen liegen.

Das kohlenstoffhaltige Aggregat kann auch Füllstoffe enthalten, wie z. B. Pulverkohle, Pulvergraphit oder ihre Mischungen. Die Teilchengrößen dieser Füllstoffe sollten bei etwa 325 mesh (Korngröße, ausgedrückt durch die Maschenzahl des Siebes) liegen, können jedoch auch im Bereich von etwa 200 bis etwa 325 mesh liegen. Diese feinen Teilchengrößen vereinfachen das Verpacken und die Produktion von Artikeln mit hoher Dichte.

Für einige Zwecke können Kohleteilchen an sich in kleinen Mengen in die Mischung einbezogen werden. In einigen Fällen kann auch der Einschluß von Pulverkohle, Pulvergraphit oder ihren Mischungen erwünscht sein. Pulverkohle würde im allgemeinen in einer größeren Menge in ein kohlenstoffhaltiges Aggregat eingearbeitet werden, das für die Verwendung in der Produktion von Elektroden vorgesehen ist. Pulverkohle und Pulvergraphit würden aus praktischen Gründen nicht allein verwendet werden, da sie nicht zu einer Elektrode mit den gewünschten elektrischen Eigenschaften führen würden, wenn sie in wirtschaftlich praktikablen Mengen verwendet werden. Ein solcher pulverförmiger Stoff sollte vielmehr in Verbindung mit Koksaggregat verwendet werden.

Für die Anodenproduktion würde das kohlenstoffhaltige Aggregat, z. B. Petrolkoks, Anthrazitkoks oder eine Mischung aus diesen Stoffen einschließen. Die Teilchengröße würde im Bereich von 4 bis 200 mesh (Korngröße, ausgedrückt durch die Maschenzahl des Siebs) liegen. Pulvergraphit oder Pulverkohle würden in das Aggregat eingeschlossen, um die Dichte oder die elektrischen Eigenschaften zu verbessern, und zwar in einer Menge von etwa 10 Ma.-%, bezogen auf die Masse des kohlenstoffhaltigen Aggregats. Die Wahl solcher Stoffe ist eine Sache der Fachkenntnis auf dem Gebiet der Herstellung von Anoden, Katoden und Elektroden.

Das bevorzugte Verfahren für die Herstellung von Anoden, Katoden und Elektroden schließt das Beschichten des kohlenstoffhaltigen Aggregats mittels Verwendung eines Heißschmelznovolakharzes ein. Ein Flockenharz kann jedoch ebenfalls verwendet werden. Das Novolakharz kann außerdem in Form einer Lösung in einem niedrigsiedenden/hochsiedenden Lösungsmittel oder in Form einer Dispersion/Emulsion verwendet werden. Bei Verwendung einer Lösung auf der Basis eines niedrigsiedenden Lösungsmittels oder einer Dispersions-/Emulsionsform muß darauf geachtet werden, daß das gesamte niedrigsiedende Lösungsmittel im Mischer entzogen wird, und zwar vor der Verwendung in der Söderberg-Einrichtung oder vor dem Formen und Verpacken für den späteren Gebrauch.

Bei Verwendung eines Heißschmelznovolakharzes, wird ein geeigneter Mischer, z. B. ein Mischkollergang vom Typ Simson, ein Laice-Walzenmischer oder ein Hochleistungsmischer vom Typ Eirich, im allgemeinen mit kohlenstoffhaltigem Aggregat gefüllt, das auf eine Temperatur erwärmt wird, die der Temperatur des Schmelzharzes nahekommt oder darüber liegt. Der Mischer wird in Gang gesetzt und das Schmelzharz zugesetzt. Das Endprodukt hat vorzugsweise die Form freifließender Körnchen, wenn jedoch Blöcke oder Formen (Profile) hergestellt werden sollen, kann das Endprodukt eine pastonartige Masse sein, die in Formen gegossen, gerüttelt, gestampft, gepreßt oder stranggepreßt wird, um das gewünschte Profil oder die gewünschte Form zu erhalten.

Wenn das Harz in Flockenform vorliegt, kann es dem erwärmten kohlenstoffhaltigen Aggregat im Mischkollergang zugesetzt werden und wird schmelzen und fließen, um die einzelnen Teilchen zu beschichten. In diesem Fall kann das Endprodukt ähnlich in Form freifließender Körnchen oder einer Paste vorliegen, die in Formen gegossen wird, um Blöcke herzustellen.

Die kohlenstoffhaltigen Aggregatteilchen können auch mit einer Harzlösung in einem flüchtigen Lösungsmittel oder einer Emulsion/Dispersion des Novolakharzes beschichtet werden. Das ist technisch möglich, erfordert jedoch Lösungsmittelrückgewinnung und/oder Entzug der Feuchte. Um Elektrodenkennwerte in bezug auf Dichte, Porosität, Festigkeit und andere elektrische und chemische Eigenschaften zu erzielen, werden Novolakharze mit Schmelzpunkten von über 100°C und vorzugsweise im Bereich von 110°C bis 130°C bevorzugt. Schmelzpunkte von 160°C bis 170°C sind möglich, schließen jedoch die Nachteile erhöhter Energiekosten und Probleme bei der Verarbeitung und Handhabung ein.

Das verwendete Novolakharz sollte einen Schmelzpunkt von mindestens 100°C und vorzugsweise mindestens 110°C haben. Je höher der Schmelzpunkt, desto höher der Verkokungswert, d. h. der Restkohlenstoff, der nach Pyrolyse in der verkokten Masse verbleibt. Die Novolakschicht auf dem Aggregat sollte einen niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen haben, wobei die flüchtigen Bestandteile insgesamt nicht mehr als 5 Ma.-% des Harzes einschließlich höchstens 4 Ma.-% freies Phenol betragen sollten; die flüchtigen Bestandteile sollten vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 2 Ma.-% des Harzes einschließlich höchstens 2 Ma.-% freies Phenol betragen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wird bei 135°C gemessen. Das ist eine Standardprüfung in der Phenolharzindustrie und zeigt die genauen Feststoffe an. Die Wahl des Harzes richtet sich nach dem speziellen Verwendungszweck des herzustellenden Artikels.

Der Harzüberzug kann andere Stoffe als Phenolharz oder -harze einschließen. Die Menge der Harzfeststoffe in dem Überzug beläuft sich im allgemeinen von etwa 6 bis etwa 20 Ma.-%, bezogen auf die Masse des kohlenstoffhaltigen Aggregats, und, vorzugsweise, von etwa 10 bis etwa 17 Ma.-%. Für die Anodenherstellung wird das Harz im allgemeinen hauptsächlich aus einem Novolakharz, vorzugsweise in Schmelzform, bestehen, obwohl auch ein Flockenharz verwendet werden kann. Auch Novolakharze in anderen, oben beschriebenen Formen können verwendet werden. Eine besonders bevorzugte Ausführungsart wäre die Verwendung des Novolakharzes in der Schmelz- oder Flockenform in Verbindung mit einem bevorzugten hochsiedenden Lösungsmittel, wie z. B. Di- oder Triäthylenglykol. Alternativ kann das hochschmelzende Harz in Form einer Lösung in einem hochsiedenden Lösungsmittel verwendet werden. Ein Novolakharz kann eine geeignete, jedoch kleine Menge (vorzugsweise weniger als 2%) Hexamethylentetramin oder ähnliche Formaldehyddonatoren einschließen.

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

gewählt werden, um eine gute fließfähige Masse zu erhalten. Der Binderanteil (d. h. Harz, Weichmacher und andere Zusatzstoffe, die in der Masse verwendet werden) sollte im allgemeinen möglichst niedrig gehalten werden.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel demonstriert die Brauchbarkeit hochschmelzender Novolakphenolharze als Binder für Koksaggregatmassen zur Verwendung als Zulaufzusammensetzung im Söderberg-Verfahren.

Im Söderberg-Verfahren ist der Fluß des Binders in der Zulaufzusammensetzung ausschlaggebend. Dieses Beispiel soll die Fließeigenschaften mehrerer unterschiedlicher Massen unter Verwendung verschiedener Novolakharze, verschiedener Weichmacher und verschiedener Hexamethylentetraminanteile zeigen.

In jedem Versuch wurde eine Masse hergestellt und zu Hanteln gepreßt. Anschließend wurden die Hanteln aus der Presse herausgenommen und im Muffelofen angeordnet. In allen Versuchen wurden die Hanteln etwa 30 Minuten der Ofentemperaturumgebung bis 500°C ausgesetzt und in dieser Zeit auf ihre Fließeigenschaften beobachtet. Das Absinken der Hantel während bzw. nach Einwirkung der Ofenwärme galt als erwünscht. Fehlendes Fließen wurde als Mißerfolg registriert. Wenn visuell bestätigt wurde, daß eine Hantel fest geworden war und sich nicht mehr verformte, wurde die Temperatur, bei der dieser Fall eintrat, als Ausfalltemperatur aufgezeichnet. Vollständiges Absinken, d. h. Nullspalt, wurde als Anzeichen für die Eignung der Masse in einer Söderberg-Elektrode gewertet.

Die Ergebnisse der Versuche dieses Beispiels werden in Tabelle 1 gezeigt. Jedes verwendete Novolakharz wird durch einen Buchstaben gekennzeichnet. Eine ausführliche Beschreibung jedes Harzes wird in der Fußnote gegeben. Nachdem jede Hantel aus dem Ofen herausgenommen worden war, wurde sie beobachtet, und die Beobachtungen wurden, wie dargestellt, aufgezeichnet.

Tabelle 1

Novolakharz (1)	Anähernder Harzschmelzpunkt	% Freies Phenol	% Novolakharz*	% Hexa	Verwendeter Weichmacher (2)	Ausfalltemperatur, °C	Bemerkungen (3)
A	90°C	6-10	10	0	E. G.	150	1, 2
			15	0	dito	200	1, 2
			20	0	dito	400	1, 2
A	90°C	6-10	10	2	dito	150	1, 2
			15	2	dito	200	1, 2
			20	2	dito	400	1, 2
A	90°C	6-10	10	5	dito	150	1
			10	10	dito	150	1
			20	5	dito	150	1, 2, 3
B	90°C	6-10	10	0	dito	150	1
			10	2	dito	150	1
			15	0	dito	150	1
C	110-115°C	< 3	15	2	dito	150	
			10	9	dito	200	
			15	9	T. E. G.	200	4
D	80-90°C	< 0,1	15	9	dito	300	4
			15	9	M. P.	500	4
			20	9	T. E. G.	400	4
E	115-120°C	< 2	10	0	E. G.	200	5
			10	2	dito	200	5
			10	0	T. E. G.	300	6
F	140-150°C	< 0,5**	20	0	E. G.	200	6
			2	2	T. E. G.	300	6
			15	0	E. G.	300	7
			15	0	dito	500	7
			15	0	dito	500	7
			20	0	dito	500	7
			20	2	dito	500	7
			20	2	M. P.	500	7
			20	0	D. B. E.-4	500	7
			15	2	M. P.	500	7
			15	2	T. E. G.	500	7
			15	2	E. G.	500	7

* basiert auf Harzfeststoffen, ausgedrückt als % der Summe von Harzfeststoffen plus Aggregat

** Metacresol

(1) Die Harze A, B, C, D und E waren handelsübliche Harze. Harz F war ein Versuchsharz. Es folgen Beschreibungen jedes Harzes:

A. Ein Novolakharz mit einem Schmelzpunkt von etwa 90°C, das als 65%ige Feststofflösung in Ethylenglykol mit einer Viskosität von 4500-6500 cps bei 25°C und einem Gehalt an freiem Phenol von 6-10% verkauft wird.

B. Ein Novolakharz mit einer ähnlichen Polymerstruktur wie oben, außer daß es als eine 70-75%ige Feststofflösung in Ethylenglykol mit einer Viskosität von 20000-40000 cps (etwa 20% Glykolgehalt) verkauft wird.

- C. Ein Novolakharz mit einem Schmelzpunkt von 110°C bis 115°C und einem Gehalt an freiem Phenol von maximal 3,0%, das mit 9% Hexamethylentetramin gemischt und zu einem Pulver zermahlen wird, das zu 98% durch ein Sieb Nr. 200 geht.
- D. Ein Novolakharz mit <0,1% Phenol und einem Schmelzpunkt von 85°C bis 90°C in Flockenform, das sowohl zermahlen wird, daß 98% durch ein Sieb Nr. 200 gehen.
- E. Ein handelsübliches Novolakharz mit <2,0% Phenol und einem Schmelzpunkt von 115°C bis 120°C, das in Pulverform verkauft wird, wobei das Pulver zu 98% durch ein Sieb Nr. 200 geht.
- F. Ein Metacresol-formaldehyd-Novolakharz für Versuchszwecke mit <0,5% freies Metacresol und einem Schmelzbereich von 140°C bis 150°C, das zu einem Pulver zermahlen wird, welches zu 98% durch ein Sieb Nr. 200 geht.
- (2) Folgende Weichmacher wurden verwendet:
- E. G. = Ethylenglykol (Siedepunkt 198°C)
- T. E. G. = Triethylenglykol (Siedepunkt 287°C)
- M. P. = m-Pyrol (d. h. N-Methyl-pyrrolidin, Siedepunkt 202°C)
- D. B. E.-4 = eine zweibasige Esterzusammensetzung, hergestellt von DuPont: Dimethyl-succinat (Siedepunkt 196°C).
- (3) Bemerkungen:
1. Starker Phenolgeruch.
 2. Leichte Verformung.
 3. Sehr leichte Verformung.
 4. Mehr Formbeständigkeit/leichte Ausdehnung.
 5. Trockenes flockiges Aussehen/mögliche Harzverdampfung.
 6. Mehr Formbeständigkeit.
 7. Gleichmäßiges Absenken (kein Spalt).

Schlußfolgerungen zu den Harzen von Beispiel 1

Wenn eine Hantel während des Erwärmens auf Temperaturen von etwa 500°C plastisch bleibt, würde das in der Hantel verwendete Harz als besonders geeignet für die Verwendung im Ausgangsmaterial einer Söderberg-Elektrode bewertet werden. In den Versuchen mit den Harzen A, B oder D (Schmelzpunkte unter 100°C) wurden, unabhängig von den verwendeten Hexamethylentetraminanteilen, ungeeignete Ausfalltemperaturen (Temperaturen deutlich unter 500°C) registriert. In den Versuchen mit den Harzen C, E und F (Schmelzpunkte über 100°C) wurden bei Verwendung von 9% Hexamethylentetramin ungeeignete Ausfalltemperaturen festgestellt. Jedoch war eine geeignete Plastizität bei 500°C möglich, wenn 2% oder weniger Hexamethylentetramin, in einigen Fällen in Verbindung mit einem höhersiedenden Weichmacher, verwendet wurden. Kurz formuliert, zeigen die Daten dieses Beispiels, daß Novolakharze mit höherer relativer Molekülmasse, hochsiedenden Lösungsmitteln und wenig oder kein Hexamethylentetramin der Pastenmischung bei Einwirkung von Temperaturen von etwa 500°C Plastizität und Fließfähigkeit zu verleihen scheinen, wobei diese Temperaturen in den Betriebsumgebungen des Söderberg-Verfahrens allgemeiner festzustellen sind. Diese Novolakharze mit hochsiedenden Lösungsmitteln und wenig oder keinem Hexamethylentetramin wären daher für die Herstellung des Binders für Söderberg-Elektroden geeignet.

Beispiel 2

Mit den Versuchen dieses Beispiels wird eine eindeutige Quantifizierung der Aspekte der Fließfähigkeit und Plastizität der Pastenmischungen unter Einwirkung hoher Temperaturen versucht. Die Koksaggregatmischung war im wesentlichen dieselbe wie im Beispiel 1. Die Verfahren des Vermengens, Mischens und Pressens ähnelten den im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren. In allen Fällen dieses Beispiels wurden die Fließeigenschaften der Hantelproben 30 Minuten bei etwa 500°C geprüft. Nach der Herausnahme aus dem Ofen, wurden die Hantelproben in jedem Fall abgekühlt, blieben auf einer ebenen Fläche stehen, und der Spalt in der Mitte wurde quantitativ gemessen. Je niedriger das Ergebnis der Spaltemessung war, desto besser waren die Plastizität und Fließfähigkeit der Masse.

Eine maximale Spaltabmessung von 8mm zeigt fehlendes Fließen an (d. h. keine Veränderung in den Abmessungen der Hantel im Vergleich zu ihrem kaltgepreßten Zustand). Eine solche Masse wäre für die Anwendung im Söderberg-Verfahren ungeeignet. Eine Spaltabmessung von Null würde eine brauchbare Zusammensetzung kennzeichnen.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Versuche dieses Beispiels.

Tabelle 2

Harz (1)	Annähernder Schmelzpunkt	% Freies Phenol	% Harz (2)	% Hexa	Spaltabmessung mm
Handelsübliches Novolakpulver, G'	105–110	< 3,5	15 15	< 2 4	5,3 5,3
Handelsübliches Novolakpulver, E'	115–120	< 2,0	15 15	0 4	0 3
Versuchs-Novolakpulver, F'	140–150	< 0,05	15 15	0 4	0 0

(1) Es folgt die Beschreibung jedes Harzes:

G: Novolakpulver mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 105°C bis 110°C und einem freien Phenolgehalt von <3,5%. Pulverisiert, um zu 98% durch ein Sieb Nr. 200 zu gehen.

Die Harze E & F entsprechen der Beschreibung im Beispiel 1.

(2) Auf der Basis der Harzfeststoffe, ausgedrückt als % der Summe von Harzfeststoffen plus Aggregat.

Anmerkung: In den Versuchen dieses Beispiels wurde der Weichmacher Triethylenglykol verwendet. Das Verhältnis von Harz zu Weichmacher entsprach dem im ersten Beispiel: (d. h. 60:40).

Schlußfolgerungen zu Beispiel 2

Im Beispiel 2 wurden drei Harze mit Schmelzpunkten von über 100°C geprüft. Harz F, das Harz mit dem höchsten Schmelzbereich (140°C–150°C), war zur Verwendung im Söderberg-Verfahren geeignet, unabhängig davon, ob es mit 4% Hexa oder ohne Hexa verwendet wurde. Harz E mit dem nächsthöchsten Schmelzbereich (115°C–120°C) war für das Söderberg-Verfahren geeignet, wenn kein Hexa verwendet wurde, jedoch bei Verwendung von 4% Hexa nicht so geeignet. Harz F mit dem niedrigsten Schmelzbereich (105°C–110°C) wies eine geringere Eignung auf, wenn es mit meßbaren Hexamethylentetraminanteilen verwendet wurde.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß Novolakharze mit einem Schmelzpunkt von > 100°C, bei Verwendung in Verbindung mit Triethylenglykol und Hexamethylentetraminanteilen von 2% oder weniger, als gute Binder für Söderberg-Massen dienen, da die aus diesen Bindern hergestellten Massen ausgezeichnete Fließeigenschaften bei Temperaturen von 500°C aufweisen.

Beispiel 3

In diesem Beispiel bestand die Aggregatzusammensetzung zu 10% aus grohen Teilchen, zu 58% aus Zwischenteilchen und zu 32% aus feinen Teilchen. Der Phenolharzanteil betrug 15% auf der Basis von Aggregat plus Harzfeststoffen. Ein Verhältnis von Phenolharz zu Triethylenglykol von 60:40 wurde verwendet. Das Vermengen, Mischen und Pressen ähnelte den im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren. In allen Fällen dieses Beispiels wurden die Hantelproben 30 Minuten bei etwa 500°C auf ihre Fließeigenschaften geprüft. Nach der Herausnahme aus dem Ofen, wurden die Hantelproben in jedem Fall abgekühlt und blieben auf einer ebenen Fläche stehen, wobei der Mittelspalt quantitativ gemessen wurde. Je kleiner die Spaltabmessung war, desto besser waren die Plastizität und Fließfähigkeit der Masse.

Die Ergebnisse der Versuche dieses Beispiels werden in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Harztyp	Annähernder Schmelzpunkt	% Freies Phenol	% Hexa	Spaltabmessung mm
A	90°C	6–10	0	1
A	90°C	6–10	9	3
E	115–120°C	< 2,0	9	3

Schlußfolgerung zu Beispiel 3

Im Beispiel 3 wurden Harz A, ein niedrigschmelzendes Harz (90°C), und Harz E, ein hochschmelzendes Harz (115–120°C), behandelt und zeigten erneut, daß das niedrigschmelzende Harz für die Verwendung im Söderberg-Verfahren ungeeignet ist, unabhängig davon, ob ein hoher Hexamethylentetraminanteil oder kein Hexamethylentetramin verwendet wird; wieder wurde nachgewiesen, daß höherschmelzende Harze nicht geeignet sind, wenn der Hexamethylentetraminanteil 9% beträgt. Die Versuche von Beispiel 2 mit Harz E können mit den Versuchen von Beispiel 3 mit Harz E verglichen werden (obwohl in der Aggregatzusammensetzung etwas andere Prozentsätze verwendet wurden). Beispiel 2 zeigte, daß Harz E ohne Hexa für das Söderberg-Verfahren zufriedenstellend geeignet ist, während Beispiel 3 zeigte, daß Harz bei einem Hexamethylentetraminanteil von 9% nicht befriedigt.

Beispiel 4

Dieses Beispiel liefert eine Beziehung zwischen Verkokungswert, relativer Polymermolekülmasse (Schmelzpunkt) und Aushärtungsgrad (Einfluß des Hexamethylentetramingehaltes). In der Herstellung von Söderberg-Massen werden Kohlenteerpech mit Restverkokungswerten von 45% oder höher bevorzugt.

Die Ergebnisse der Versuche dieses Beispiels werden in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Harztyp	Annähernder Schmelzpunkt	Verkokungswert (%)*
A	90°C	40
C	110–115°C	45
D	85–90 °C	35
E	115–120°C	50
F	140–150°C	58
Hexa auf der Basis der Phenolharzfeststoffe		
E + 2% Hexa	115–120°C	53
E + 9% Hexa	115–120°C	58
C + 4% Hexa	110–115°C	50

* Kohlenstoff- (Verkokungs-) Werte auf der Basis thermogravimetrischer Analyse.

Schlußfolgerungen zu Beispiel 4

Die Verkokungswerte der Novolakharze dieses Beispiels mit einem Schmelzpunkt von über 100°C entsprachen dem Verkokungswert von Kohlenteerpech oder waren höher. Bei Verwendung von Hexamethylentetramin, erhöhte sich der Verkokungswert. Dieses Beispiel zeigt, daß die Verwendung von Novolakharzen mit einem Schmelzpunkt von über 100°C anstelle von Kohlenteerpech in der Söderberg-Masse von Vorteil ist und bessere Verkokungswerte für die Elektrode liefert.

Schlußfolgerungen aus den Beispielen

Eine befriedigende Söderberg-Masse kann unter Verwendung von Novolakharz als Binder für die Masse hergestellt werden, wenn das Novolakharz einen Schmelzpunkt von 100°C oder höher, vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 110°C bis 140°C, hat. Das Novolakharz kann in Verbindung mit einer geringen Menge Hexamethylentetramin (5%, bezogen auf die Masse der Harzfeststoffe, oder weniger) verwendet werden. Es wird geschätzt, daß der Hexamethylentetraminanteil 3% oder weniger, vorzugsweise 1,5%–2,5%, betragen sollte. Beispiel 1 demonstrierte, daß die Herstellung einer zufriedenstellenden Söderberg-Masse mit Novolakharz als Binder einen Phenolgehalt des Novolakharzes von weniger als 6% erforderlich macht. Es wird geschätzt, daß der Gehalt des Novolakharzes an freiem Phenol vorzugsweise höchstens 4% betragen sollte.

Schlußfolgerung

Die Erfindung bietet den Industriebetrieben, die mit Söderberg-Elektroden arbeiten, mehrere wichtige Vorteile. Die Dichte einer Elektrode korreliert mit solchen Eigenschaften, wie z. B. Festigkeit, Erosionsbeständigkeit, spezifischem elektrischem Widerstand und Kohleverbrauch. Die in Übereinstimmung mit dieser Erfindung hergestellten Elektroden werden bessere Eigenschaften im Vergleich zu Kohlenteerpech aufweisen.

Die Daten in den Beispielen demonstrieren, daß mit den kohlenstoffreichen Novolakphenolharzen dieser Erfindung zufriedenstellende und sogar leistungsfähigere Söderberg-Massen hergestellt werden können.

Obwohl kalzinierter Pulveranthrazit ein bevorzugtes kohlenstoffhaltiges Aggregat für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung darstellt, können dieser und ähnliche Aggregatstoffe, die zur Verwendung geeignet sind, mit Pulveranthrazit, Pulverkohle, Pulvergraphit oder dgl. gemischt werden, um die physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Produktes, das in der Söderberg-Einrichtung hergestellt werden soll, feinabzustimmen.

Die Anwendung der Erfindung bietet im allgemeinen Vorteile hinsichtlich der erforderlichen Bindermenge, der Reinheit des Binders, einer wesentlichen Reduzierung des Anteils unerwünschter chemischer Stoffe, einer besseren Struktur in dem Produkt, der leichten Verfügbarkeit von Rohstoffen und besserer Umweltsicherheit im Vergleich zu Kohlenteerpech.

Ein Phenolharzbinder, der in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung gewählt wird, bietet somit bei einer Verwendung in Anteilen von 10–15% Binderfeststoffen, bezogen auf das kohlenstoffhaltige Aggregat, eine Binderleistung in der Söderberg-Masse sowie in dem verkockten Produkt, die mit der Leistung vergleichbar ist, welche bei Verwendung von Pech in einer Menge von 30% bis 35%, bezogen auf die Aggregatmasse, erreicht wird.

Aschegehalt und Reinheit des Binders sind außerordentlich wichtig für die Anoden- und Elektrodenleistung. Die Verwendung eines Harzbinders in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ermöglicht eine bessere Kontrolle dieser Parameter.

Dagegen stellt die Industrie fest, daß die Kontrolle dieser Parameter bei Verwendung von Kohlenteerpech zunehmend schwierig ist. Ähnlich ermöglicht die Verwendung eines Harzbinders in Übereinstimmung mit der Erfindung eine bessere Kontrolle solcher Variabler, wie z. B. unlöslicher Chinolon- (Chinolin-) -substanzen, Benzensubstanzen und dgl., die bei Verwendung eines Pechbinders oft als problematisch gelten. Im Ergebnis wird das allgemein übliche Mischen verschiedener Kohlenteerpechsorten für optimale Gebrauchsleistung überflüssig. Die Gleichmäßigkeit des Produktes von Charge zu Charge und die Möglichkeit einer gleichbleibenden Herstellung von Produkten, die hohen Spezifikationen für optimale Leistung genügen, werden erhöht.

Die Herabsetzung der erforderlichen Bindermenge in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung bietet die Möglichkeit für eine bessere Kontrolle der Anodenporosität, die für die Kontrolle elektrischer Eigenschaften ausschlaggebend ist. Allgemein wird eine bessere strukturelle Integrität erreicht. Ähnlich kann in vielen Fällen eine bessere Erosionsbeständigkeit beobachtet werden.

Was die Umweltsicherheit betrifft, so werden Verschmutzung und Gasentwicklung wesentlich reduziert, was ein entscheidender Vorteil für die einheimische Industrie ist. Das Krebsrisiko, das mit dem Entweichen von Stoffen aus Kohlenteerpech in die Atmosphäre verbunden sein könnte, wird herabgesetzt.

Obwohl die Erfindung in dieser Patentanmeldung unter Bezugnahme auf die Einzelheiten bevorzugter Ausführungsarten der Erfindung beschrieben wird, ist diese Beschreibung in einem veranschaulichenden und nicht einschränkenden Sinne zu verstehen; ebenso sind Änderungen durch den Fachmann möglich, ohne vom Gehalt der Erfindung und vom Geltungsbereich der beigefügten Ansprüche abzuweichen.

Zeichnungen

Figur 1 – Probe im gepreßten Ausgangszustand

Man beachte den Spalt zwischen Hantelprobe und Schale.

Figur 2 – Probe nach Einwirkung von Ofenwärme: „Prüfung nicht bestanden“.

Man beachte, daß der Spalt nach wie vor vorhanden ist. Material verschmolzen, daher „kein Fließen“.

Figur 3 – Probe nach Einwirkung von Ofenwärme: „Prüfung bestanden“.

Man beachte, daß der Spalt nicht mehr vorhanden ist. Material erst nach Fließen geschmolzen.

1) Hantelprobe, reale Größe

2) Vollständiges Absenken, 0-Spalt

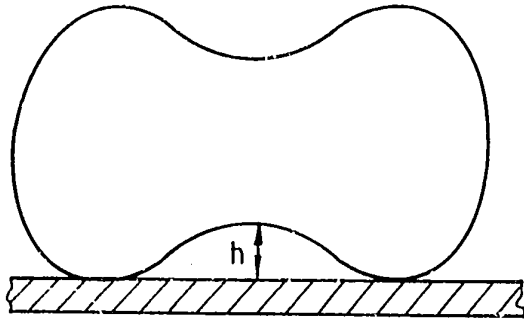


Fig. 1

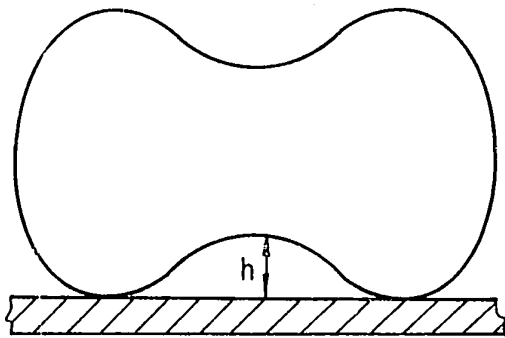


Fig. 2

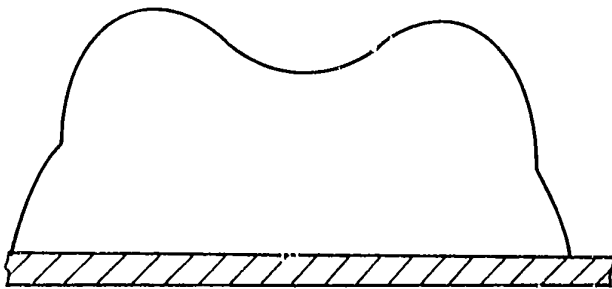


Fig. 3a

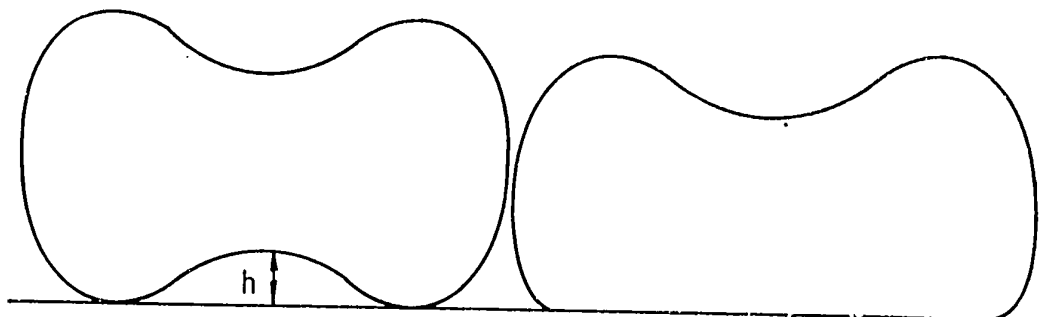


Fig. 3b

Fig. 3c