



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4433/86

(51) Int.Cl.5

C 10 C 1/00  
C 04 B 35/54

(22) Indleveringsdag: 16 sep 1986

(41) Alm. tilgængelig: 18 mar 1987

(44) Fremlagt: 13 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 sep 1985 DE 3533106

(71) Ansøger: \*RUETGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT; Mainzer Landstrasse 217; D 6000 Frankfurt/Main 1, DE

(72) Opfinder: Friedhelm G. \*Almeier; DE, Rolf \*Marrett; DE, Manfred \*Meinbreckse; DE, Juergen W. \*Stadelhofer; DE, Werner C. \*Fischer; CH, Raymond \*Perruchoud; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Anvendelse af et elektrodebindemiddel af stenkultjære som bindemiddel ved fremstilling af anoder til aluminiumindustrien

(56) Fremdragne publikationer

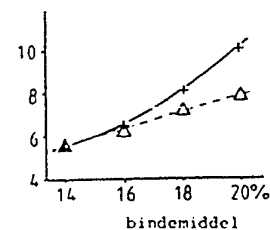
(57) Sammendrag:

4433-86

Elektrodebindemiddel af stenkultjære med et blødgøringspunkt (Kraemer-Sarnow) på 90 - 105°C, et indhold af quinolinuopløseligt materiale (QI) på 0,5 - 5 vægtprocent, 25 - 35 vægtprocent  $\beta$ -harpikser, et indhold af askedannere på mindre end 0,2 vægtprocent og et Na-indhold på mindre end 50 ppm fremstilles ved filtrering af stenkultjærebeg, som er blandet med den 1- 2,5 dobbelte mængde uorganisk eller organisk filterhjælpemiddel, beregnet på QI-indholdet i beget, ved hjælp af filtersøjler med en spaltevidde på 50 til 100  $\mu$ m ved en temperatur på 250 - 300°C under et tryk på indtil 8 bar og eventuelt ved afdestillation af olier fra det filtrerede beg til indstilling af blødgøringspunktet.

Elektrodebindemidlet anvendes til fremstilling af anoder med formindsket glødeskæl til aluminiumindustrien.

Fig.1 4433-86  
forbrændingstab (vægt-%)



Den foreliggende opfindelse angår anvendelsen af et elektrodebindemiddel af stenkulstjære som bindemiddel ved fremstilling af anoder til anvendelse i aluminiumindustrien.

En kulstofanode til aluminiumudvinding skal have stor styrke, en lav porøsitet, en lille elektrisk modstand og så lidt afbrændingstab ("Abbrand") som muligt. Disse egenskaber påvirkes helt afgørende af det anvendte bindemiddel. Dette karakteriseres ved sit blødgøringspunkt, forkoksningsremanensen og indholdet af uopløselige bestanddele i quinolin og toluen, ved indholdet af askedannere og af svovl. Ofte henregnes også massefylden og destillationsforløbet til specifikationerne. Som bindemiddel anvendes næsten udelukkende materialer af stenkulstjærebeg på grund af deres gunstige forkoksningsforhold. De har følgende specifikationsdata (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. oplag, bind 22, side 423):

20	Bindemiddel til	Söderberg-anoder	Blokanoder
	Blødgøringspunkt (Kraemer-Sarnow) <sup>°C</sup>	80 - 85	90 - 95
	Massefylde ved 20 <sup>°C</sup> g/cm <sup>3</sup>	>1,30	>1,31
25	Quinolinuopløseligt QI %	<10	11 - 13
	Toluenuopløseligt TI %	>30	32 - 35
	$\beta$ -Harpikser (TI - QI) %	>20	>20
	Forkoksningsremanens (Conradson) %	>55	>56
30	Askedannere %	<0,3	<0,3
	Svovl %	<0,6	<0,6

$\beta$ -Harpikserne påvirker særligt forkoksnings- og bindevnen, og QI-indholdet øger styrken af bindemiddelkokset. Askedannere er uønskede, da de medvirker til forureningen af aluminiummet.

I aluminiumindustrien bestræber man sig på at udvikle en anode med stor ledningsevne og med et lavt afbrændingstab for at nedsætte driftsomkostningerne. Kun en del af det  
5 forbrugte kulstof udnyttes til reduktion af aluminiummalmen, en anden del går tabt ved sidereaktioner, f.eks. ved omdannelse af carbondioxid til carbonmonooxid, og ved "afsanding" af anoden. "Afsandingen" fremkommer ved et hurtigere forbrug af bindemiddelkokset i forhold til  
10 petrolkokset, hvorved fyldkokskornene løsner sig fra materialet og falder i badet.

Askedannernes indflydelse på reaktiviteten af anodekulstoffet og dermed på anodeforbruget er i den sidste tid undersøgt indgående. Således er frem for alt indflydelsen  
15 af natrium og jern undersøgt (Petersen: Effect of sodium content of pitch on selective oxidation on baked blends of pitch/fines/light metals, 1981, siderne 471 - 476). Det fastslås, at hverken porøsiteten i det mindste ved de ganske små afvigelser i måleværdierne fra prøve til prøve  
20 eller jernindholdet ved en selektiv oxidation ved 950°C til carbondioxid kan korreleres med afbrændingstabet fra et af beg og kokspulver fremstillet brændt, tæt kulstoflegeme. Kun for så vidt angår natrium, viser der sig en afhængighed mellem afbrændingstabet og "afsandingen" og  
25 dettes koncentration i beget. Muligheden for at overføre disse resultater til industrielt fremstillede anoder er ikke sikker på grund af den øvrige granulometri og det lavere indhold af binder, hvortil kommer, at der skal tages hensyn til luftpermeabiliteten. Frem for alt må man  
30 ved for-brændte ("vorgebrannte") blokanoder, i hvis masse der indgår natriumrige anoderester, regne med afvigende resultater.

Stenkulstjære indeholder allerede som råstjære natrium. Natriumindholdet øges ved den sædvanlige neutralisation af  
35 de sure chloridioner til mindskelse af korrosionen i destillationsanlæggene. I beg er askedannerne og dermed

også natriummet opkoncentreret, så elektrodebindemidlet normalt indeholder ca. 500 til 1500 ppm natrium.

5 Det er ganske vist kendt, at askedannerne ved egnede adskillelelsesmetoder, såsom centrifugering, separation, filtrering og promotoraccelererede aflejningsmetoder kan fjernes fra tjære og beg. Ved disse fremgangsmetoder udskilles imidlertid også de for anodestyrken nødvendige quinolinuopløselige bestanddele.

10 Det er derfor formålet at tilvejebringe et elektrodebindemiddel på stenkulstjærebasis til fremstilling af anoder til aluminiumindustrien med høj styrke, lav elektrisk modstand og lav luftpermeabilitet, og som udviser et mindsket CO<sub>2</sub>-vægttab og en mindre grad af "afsanding".

15 Dette opnås ifølge opfindelsen ved anvendelse af et elektrodebindemiddel af stenkulstjære, hvor bindemidlet opfylder følgende betingelser:

blødgøringspunkt (Kraemer-Sarnow) på 90-105°C,  
indhold af quinolinuopløseligt materiale (QI) på

20 0,5-5 vægtprocent,

indhold af  $\beta$ -harpikser på 25-35 vægtprocent,

indhold af askedannere på mindre end 0,2 vægtprocent,

især mindre end 0,1 vægtprocent,

Na-indhold på mindre end 50 ppm, især mindre end

25 20 ppm

som bindemiddel ved fremstilling af anoder til aluminiumindustrien, især til fremstilling af for-brændte blok-anoder med en tilsætning af indtil 30 vægtprocent anoderester, beregnet på indhold af faste stoffer i anodemassen, med et Na-indhold i anoderesterne på mere end 1500 ppm, idet bindemidlet er fremstillet ved filtrering af et stenkulstjærebeget, som er blandet med den 1-2,5 dobbelte mængde af et uorganisk eller organisk filterhjælpe-  
30 middel, beregnet på QI-indholdet i beget, ved hjælp af filterpatroner med en porestørrelse på 50-500  $\mu$ m ved en

temperatur på 250-300°C under et tryk på indtil 8 bar og eventuelt ved afdestillation af olier fra det filtrerede beg til indstilling af blødgøringspunktet.

- 5 Som uorganiske filterhjælpemidler kan anvendes kieselgur (diatoméjord), vulkanaske eller lignende. Organiske filterhjælpemidler er aktivt kul, trækul, tørvekoks, brunkulskoks og lignende. Kornstørrelsen af disse filterhjælpemidler svarer til 0,2 til 3 gange filtrets  
10 porestørrelse.

Reaktiviteten af anoder, som er fremstillet under anvendelse af det ifølge opfindelsen omhandlede elektrodebindemiddel af stenkultjære, formindskes ikke kun ved Söderberganoder, men endog ved for-brændte blokanoder, som  
15 indeholder indtil 30 vægtprocent anoderester, beregnet på indholdet af fast stof, med et natriumindhold på over 1500 ppm. Dette kunne ikke forventes på baggrund af den kendte teknik, da natriumindholdet i blokanoder kun i ringe grad påvirkes af bindemidlet og, alt efter mængde og renheds-  
20 graden af anoderesterne ("butts"), ligger ved ca. 350 (14% butts) hhv. 900 ppm (20% butts). Dette kan ikke forklares ved en katalytisk virkning af natrium på koksets CO<sub>2</sub>-reaktivitet.

Det er endvidere overraskende, at styrken af anoder,  
25 fremstillet under anvendelse af det omhandlede elektrodebindemiddel, målt som bøjningsstyrken, i det mindste i området for de sædvanlige blandingsforhold (ca. 14-19 vægt-%), ikke adskiller sig fra styrken af de sædvanlige anoder, selv om forbrændingstabet ved samme bindemiddel-  
30 indhold er større og den tilsyneladende massefylde for det meste dermed er lavere end ved anoder med kendte bindemidler.

Anvendelsen ifølge opfindelsen belyses nærmere i nedenstående eksempel 1. Fordelene ved opfindelsen fremgår af

en sammenligning med eksempel 2, i hvilket et almindeligt elektrodebeg anvendes.

Eksempel 1

5 100 vægtdele af et stenkulstjærenormalbeg med følgende sammensætning:

Blødgøringspunkt (Kraemer-Sarnow) BP (K.-S.) 68°C

Quinolinuopløseligt (QI) 4,6 %

Toluenuopløseligt (TI) 27,3 %

10 Askedannere 0,25%

Na-indhold 360 ppm

blandes ved 200°C med 7 vægtdele diatoméjord med en kornstørrelse på 30 - 300 µm og opvarmes til 270°C.

Blandingen cirkuleres derpå gennem en filterpatron med en

15 porestørrelse på 150 µm, indtil der ved et tryk på 1,5 bar

er opbygget et filterlag. Derpå udtages filtratbeget.

Filtreringsprocessen afbrydes ved et tryk på 7 bar og

genoptages efter rensning af filterfladen, indtil den

20 samlede begmængde er filtreret. Filtratbeget er ka-

rakteriseret ved følgende analysedata:

BP (K.-S.) 66°C

QI 1,0 %

TI 25,6 %

Askedannere 0,06%

25 Na 9 ppm

Fra filtratbeget afdestilleres 12 vægtprocent olie ved et

tryk på 100 mbar. Som remanens fås et beg med følgende

data:

BP (K.-S.) 99°C

30 QI 1,1 %

TI 28,8 %

β-Harpikser 27,7 %

Askedannere 0,07%

Na 10 ppm

35 Forkoksningsremanens 52 %

(Conradson)

En blanding af 86 vægtdele petrolkoks og 14 vægtdele anoderest blandes med dette beg. Fire blandinger med 14, 16, 18 og 20 vægtprocent bindemiddel formes på sædvanlig 5 måde til blokanoder og brændes. Forbrændingstabene fremgår af fig. 1 på tegningen og anodernes egenskaber af fig. 2 til 7.

### Eksempel 2

#### Sammenligning

10 Til sammenligning fremstilles af den samme blanding af faste stoffer som i eksempel 1 anodeblandinger med 14, 16, 18 og 20 vægtprocent af et sædvanligt elektrodebindemiddel af stenkulstjære. Elektrodebeget karakteriseres ved følgende analysedata:

15	BP (K.-S.)	93°C
	QI	12,0 %
	TI	35,0 %
	$\beta$ -Harpikser	23,0 %
	Askedannere	0,21%
20	Na	390 ppm
	Forbrændingsremanens (Conradson)	58,1 %

Undersøgelsens resultater vedrørende anoderne fremgår af fig. 1 til 7 på tegningen. Måleresultaterne fra eksempel 1 25 er vist ved et +-tegn og resultaterne fra eksempel 2 ved et  $\Delta$ -tegn. Fig. 1 viser det højere forbrændingstab ved anvendelse ifølge opfindelsen af beget ifølge eksempel 1 som bindemiddel. På den tilsyneladende massefylde (fig.2) viser dette sig først ved bindemiddelinhold over 16%. 30 Denne værdi er tillige massefyld optimum for anoder fremstillet ved anvendelse ifølge opfindelsen af beget i eksempel 1. Ved sammenligningsanoderne ligger optimumet ved 18%. Den specifikke elektriske modstand (fig. 3) er den samme ved begge anodetyper. Dette gælder tilnærmelsesvis også for bøjningsstyrken (fig. 4). Virkningen af 35

de forskellige massefylder kan heller ikke konstateres her.

Natriumindholdet (fig. 5) i anoderne fremstillet ved  
5 anvendelse af bindemidlet ifølge eksempel 1 er kun  
ubetydeligt lavere. Reaktiviteten, målt som samlet tab,  
afbrændingstab og afsanding, efter 7 timer ved 960°C i  
CO<sub>2</sub>, er dog i tilfældet med anoden med det normale  
bindebeg ca. 3 vægtprocent større, beregnet på grundlag af  
10 anodemassen.

En yderligere fordel med hensyn til et mindre anodeforbrug  
er den lavere luftpermeabilitet (fig. 7) ved 20°C for  
anoden fremstillet med bindemidlet ifølge eksempel 1.  
Permeabiliteten måles i nPerm (nPm) (1 Pm betyder en  
15 gasgennemstrømning på 1 cm<sup>3</sup>/s gennem 1 cm<sup>2</sup> stor overflade  
af et 1 cm tykt prøvelegeme ved et tryktab på 1 dyn/cm<sup>2</sup>  
ved en viskositet af gassen på 0,1 Pa.s). Afhængigheden af  
det mindre forbrug af anodemateriale udtrykkes ifølge  
Keller og

20 Fischer ("Development of Anode Quality Criteria by  
Statistical Evaluation of Operational Results in the  
Electrolysis", Light Metals, 1982, siderne 729 - 740) som:  
 $\Delta NC = 9,3 \cdot \Delta AP - 3,7 \cdot \Delta RR$ , idet  $\Delta NC$  er det mindre  
forbrug af anodemateriale i g kulstof pr. kg aluminium,  
25  $\Delta AP$  betegner differencen i luftpermeabilitet i nPm, og  $\Delta RR$   
er reaktivitetsresten i vægtprocent (tilsat kulstofftotal-  
tab, beregnet på basis af det tilsatte kulstof). Minimumet  
af luftpermeabiliteten ligger med bindemidlet ifølge  
eksempel 1 ved et bindemiddelindhold på ca 16%, med  
30 sammenligningsanoden ved et bindemiddelindhold på ca. 18%.

Sammenfattende kan fastslås, at anoder, der er fremstil-  
let under anvendelse af det ifølge opfindelsen omhandlede  
elektrodebindemiddel, har den samme styrke og den samme  
specifikke elektriske modstand som kendte anoder, men de  
35 udviser ca. 3% mindre vægttab. Dette lavere vægttab opnås

allerede med ca. 16 vægtprocent bindemiddel. Ved en ubetydelig forøgelse i den elektriske modstand og en for blokanoder forsvarlig nedsættelse af anodernes styrke kan  
5 der desuden spares ca. 11% af bindemidlet, som kan erstattes med det væsentligt billigere petrolkoks. Disse uventede forhold vedrørende det omhandlede elektrodebindemiddel skyldes muligvis et forbedret befugtningsforhold i sammenligning med petrolkoks.

P A T E N T K R A V

Anvendelse af et elektrodebindemiddel af stenkulstjære, hvor bindemidlet opfylder følgende betingelser:

- 5       blødgøringspunkt (Kraemer-Sarnow) på 90-105°C,  
          indhold af quinolinuopløseligt materiale (QI) på  
          0,5-5 vægtprocent,  
          indhold af  $\beta$ -harpikser på 25-35 vægtprocent,  
          indhold af askedannere på mindre end 0,2 vægtprocent,  
10       især mindre end 0,1 vægtprocent,  
          Na-indhold på mindre end 50 ppm, især mindre end  
          20 ppm

- som bindemiddel ved fremstilling af anoder til aluminium-  
          industrien, især til fremstilling af for-brændte blok-  
15       anoder med en tilsætning af indtil 30 vægtprocent anode-  
          rester, beregnet på indhold af faste stoffer i anodemas-  
          sen, med et Na-indhold i anoderesterne på mere end 1500  
          ppm, idet bindemidlet er fremstillet ved filtrering af et  
          stenkulstjærebeget, som er blandet med den 1-2,5 dobbelte  
20       mængde af et uorganisk eller organisk filterhjælpemid-  
          del, beregnet på QI-indholdet i beget, ved hjælp af  
          filterpatroner med en porestørrelse på 50-500  $\mu$ m ved en  
          temperatur på 250-300°C under et tryk på indtil 8 bar og  
          eventuelt ved afdestillation af olier fra det filtrerede  
25       beget til indstilling af blødgøringspunktet.

Fig.1

forbrændingstab [vægt-%]

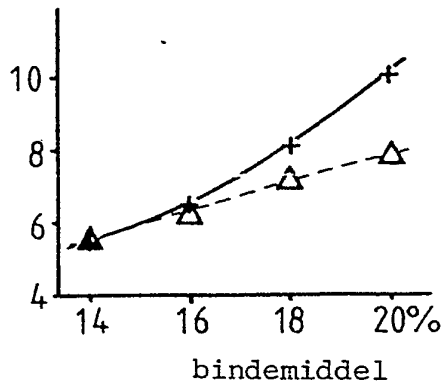


Fig.2

tilsyneladende massefylde [ $\text{kg}/\text{dm}^3$ ]

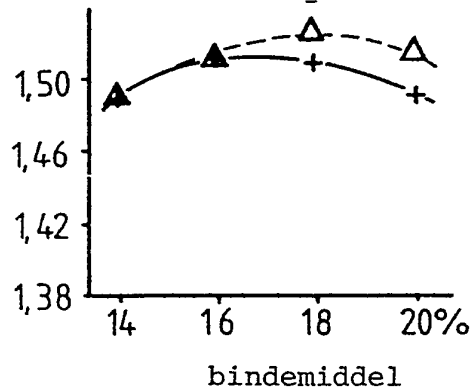


Fig.3

specifikke elektriske modstand [ $\mu\Omega\text{m}$ ]

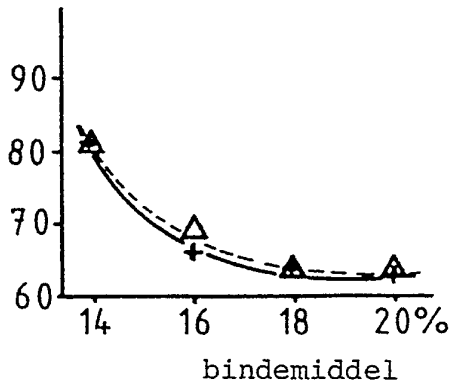
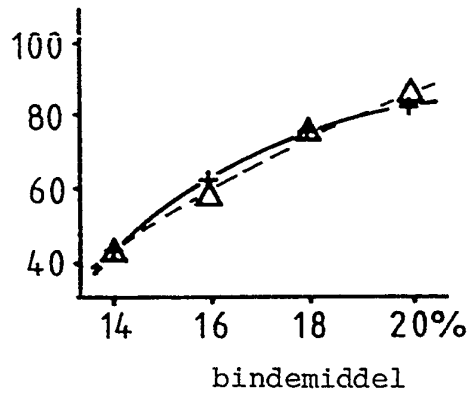


Fig.4

bøjningsstyrke [ $10^5 \text{N}/\text{m}^2$ ]



-+— Eksempel 1

-Δ--- Eksempel 2

Fig.5

Na-indhold [%]

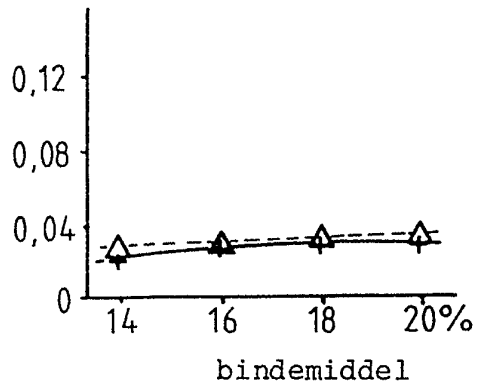


Fig.6

reaktivitet [%]

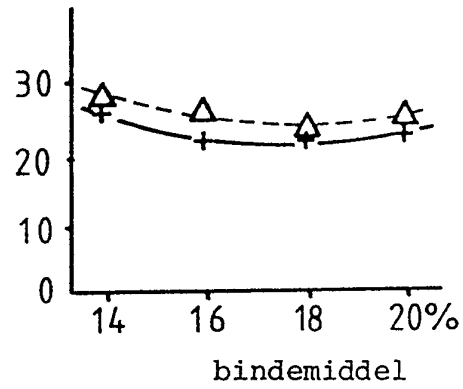
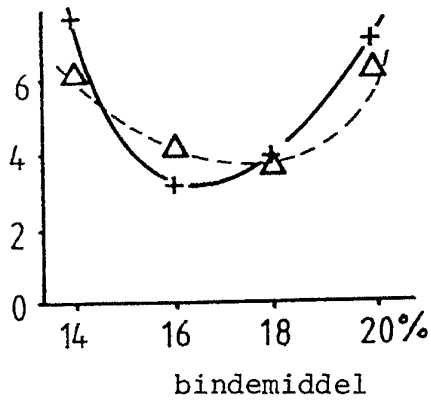


Fig.7

luftpermeabilitet [nPm]



-+— Eksempel 1

-Δ--- Eksempel 2