NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO (11) **177066** (13) B

(51) Int Cl[6] C 25 C 3/12, C 04 B 35/52, H 05 B 7/09

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 891529
(22) Inng. dag 13.04.89
(24) Løpedag 13.04.89
(41) Alm. tilgj. 04.04.90
(44) Utlegningsdato 03.04.95

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer
(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 03.10.88, US, 252122

(71) Patentsøker Borden Inc, 180 East Broad Street, Columbus, OH 43215, US
(72) Oppfinner Pitchaiya Chandramouli, Louisville, KY, US
(74) Fullmektig Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) Benevnelse **Råstoffblanding og fremgangsmåte for fremstilling av en Søderberg-elektrode, samt anvendelse av elektroden**

(56) Anførte publikasjoner GB 926295, GB A 2106494, SE 219334

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen er en ny masseblanding for Søderberg-elektrode. Blandingen har en sammensetning som omfatter karbonholdig aggregat, novolakharpiks-bindemiddel, plastiseringsmiddel og eventuelt heksametylentetramin. Novolakharpiksen i bindemidlet har et smeltepunkt på minst 100°C og et fritt fenolinnhold på ikke mer enn 4 vekt% basert på vekten av tørrstoffene i novolakharpiksen. Rest-kokstallet for blandingen ifølge oppfinnelsen er minst så stort som minimum foretrukket kokstall for tradisjonelle Søderberg-masser som er basert på bindemiddel av kulltjærebek.

Denne oppfinnelse vedrører en ny blanding for anvendelse ved fremstilling av en Søderberg-elektrode, fremgangsmåte for fremstilling av en Søderberg-elektrode, samt anvendelse av elektroden. Denne blanding omfatter et fenolisk offer-bindemiddel som bidrar med høyt karboninnhold.

Tidlig på 1900-tallet ble teknologien utviklet av Søderberg for fremstilling av en kontinuerlig karbonelektrode. Søderberg-prosessen frembringer en selv-bakende elektrode som dannes kontinuerlig av en bløt karbonblanding som bakes i den samme ovnen som den anvendes i.

Søderberg-prosessen er kontinuerlig og omfatter tilsetning av en pasta til den øvre ende av den elektrode-fremstillende anordning. Denne pasta er en blanding av et karbonholdig aggregat og et bek-bindemiddel. Pastaen har tilstrekkelig mobilitet til å bevege seg gjennom temperaturgradienten. Temperaturen øker etter som pastaen nærmer seg området for den elektrolytiske cellen. Under denne bevegelse begynner pastaen typisk å hardne til noe som ligner en gelédannelse med tap av flyktige bestanddeler - mens pastaen bibeholder sin termoplastisitet samtidig som den ikke er for flytende, slik at den forårsaker at pastaen flyter over i for stor grad. Den bevegelige pasta nærmer seg deretter anvendelsessonen hvor den hardner og oppnår elektrode-integritet ved fortetting og grafittisering av bindemidlet når den utsettes for driftstemperaturene i den elektrolytiske cellen. I cellen blir elektroden ikke bare anvendt, men blir kontinuerlig forbrukt.

Anordningen for å lage en Søderberg-elektrode består av en sylinder av tynn jernplate forsynt med ribber hvor elektrodemassen fylles. Den øvre ende av anordningen er således fylt med rå masse. Den formede elektrode som kommer ut av den nedre ende av Søderberg-anordningen blir kontinuerlig forbrukt i ovnen. Av og til drives anordningen slik at elektroden, som er dannet i anordningen, tillates å falle nedover for å erstatte den mengde av elektroden som er blitt forbrukt. Dette fører til at massen i den øvre ende av anordningen vil falle nedover. Under denne prosess beveger massen seg gjennom en sone av økende temperatur, og varmen fra ovnen baker massen. Materialet i Søderberg-anordningen består så-

ledes av en øvre del som er i form av en bevegelig masse, en nedre del som er en bakt hard elektrode, og en mellomliggende del hvor massen gradvis forandrer seg fra en bevegelig masse til hard-bakt elektrode. For letthets skyld vil man i denne søknad referere til denne tre-delte strukturen som elektroden, skjønt strengt tatt bare den bakte nedre delen fungerer som elektrode.

Den delen av Søderberg-apparatet som utgjør den sylindriske holderen, er vanligvis av den vannkjølte bakke-typen. Den er konstruert slik at den tillater elektroden å bevege seg gradvis ved forutbestemt hastighet, eller å slippe seg nedover av og til, og således bringe ubakte deler av massen til høyere og høyere temperaturer ettersom de kommer nærmere og nærmere til den varme sonen i den elektrolytiske cellen. Slippingen utføres ved å løsne holderens grep inntil elektroden faller nedover ved sin egen vekt. Denne manipulering av elektroden kan utføres fra et sted plassert i noen avstand fra ovnen. Slippingen av elektroden utføres vanligvis under full last. Driften av elektroden opprettholdes under hele prosessen, slik at strømmen fortsetter å passere gjennom elektroden. Den elektriske kontakten bibeholdes ved hjelp av en glidende kontakt mellom holderen og elektrodemantelen.

I denne teknologien anvendes uttrykket "anode" hvor den bakte elektrode av karbon eller grafitt anvendes som anode i en aktuell elektrolyse, som ved fremstilling av aluminium eller i elektrolyse, som ved elektrolyse av saltløsning; og uttrykket "elektrode" refererer til en generelt lignende anordning som anvendes hvor den primære funksjon er å lede elektrisk strøm.

Den hastighet som Søderberg-elektroden forbrukes med avhenger av den spesielle anvendelse som den brukes for. I ovner for fremstilling av kalsiumkarbid og ferrolegeringer kan f.eks. matehastigheten være i området fra 10 cm til 50 cm pr. døgn. Vanligvis er de materialer som anvendes ved fremstilling av en Søderberg-elektrode kalsinert antrasitt, alene eller med kalsinert petrol-koks, og en middels bek.

Søderberg-elektroder brukes for flere forskjellige formål. Ved den elektrolytiske fremstillingen av aluminium fremstilles anodene overveiende ved den for-bakte fremgangs-

måte. Den vesentlige anvendelse av Søderberg-prosessen er imidlertid fremdeles overveiende ved aluminiumfremstilling rundt omkring i verden. Anodemassen lages vanligvis på basis av petrol-koks.

Søderberg-prosessen kan også anvendes til fremstilling av elektroder for anvendelse i elektriske ovner. Vanligvis er disse det som kan betraktes som kunstige grafitt-elektroder. Massen for slike elektroder lages av kull eller petrol-koks med lavt askeinnhold. Disse materialer knuses og kalsineres for å fjerne flyktige bestanddeler, og blandes deretter med tjære eller bek som bindemiddel. Den resulterende massen kan deretter anvendes i Søderberg-prosessen for å lage den ønskede elektrode, eller alternativt kan massen formes eller ekstruderes eller presses for å fremstille en grønn elektrode som bakes og deretter renses, og enten anvendes som sådan eller maskinert til ønsket form for en spesiell anvendelse. Elektroder fremstilt på denne måten er vanligvis underlegne i kvalitet, sammenlignet med de forbakte elektrodene når det gjelder tetthet, plastisitet, elektriske egenskaper og lignende.

Søderberg-elektroder anvendes hovedsakelig i aluminiumreduksjon, kalsiumkarbid-fremstilling, fremstilling av elektrisk råjern, bearbeiding av kopper-matte, og andre typer av ferro-legering- og smelte-operasjoner. De anvendes også ved fremstilling av fosfor.

De grønne, rå fyllstoffmaterialer som Søderberg-elektrodene lages av, kan ha et innhold av flyktige bestanddeler i området fra 5 til 15%. For petrol-koks er således 10% typisk. I kalsineringsoperasjonen fjernes hydrokarboner og koksen krymper i volum, hvilket resulterer i en økning av tettheten. Vekttapet kan være 25% eller høyere. Dersom råmaterialene ikke kalsineres, vil frigjøringen av flyktige bestanddeler og krympingen finne sted under elektrodedannelsen, og kan resultere i sprekkdannelser.

I én Søderberg-prosess som er i bruk for tiden, lages elektrodemassen av antrasitt som er kalsinert elektrisk, med kulltjære-basert bek og antrasenolje som bindemiddel. Ved formuleringen av massen utgjør den kalsinerte antrasitten

vanligvis fra ca. 65 vekt% til ca. 70 vekt% av massen, og resten utgjøres av kulltjærebek og antrasenolje.

Innhold av kulltjærebek så høyt som 30 vekt% til 35 vekt% av massen anvendes vanligvis i bindemidler i Søderberg-prosessen. En slikt høyt bekinnhold fører til utstrakt røyk-utvikling og til tap av flyktige bestanddeler, som i sin tur fører til elektroder med dårlig integritet. Dessuten har kulltjærebek vært under hårdt miljømessig press og blitt gransket for sine kreftfremkallende egenskaper på grunn av flyktige komponenter såsom "pyren". Utviklingen av disse komponentene er mer fremherskende synlige (d.v.s. åpenbare) i Søderberg-prosessen, i det vesentlige på grunn av den kraftige eksponeringen av arbeidsstyrken for slik røyk i Søderberg-prosessen.

Operasjoner som anvender Søderberg-prosessen er således under kraftig påvirkning for enten å installere betydelige og kostnadsmessig prohibitive miljøkontroll-anordninger eller for å gå over til alternative prosesser såsom den "for-bakte elektrodeprosessen" som krever ytterligere kapital-investering, utstrakt fornyelse og installasjon av utstyr, eller overgang til mer miljømessig trygge bindemiddel-systemer, uten samtidig å ofre karboneffektiviteten for bindemiddelelektroden. Disse ulemper har gjort Søderberg-prosessen mindre populær. Selv med for-bakte anoder er det imidlertid ulemper såsom porøsitet, som er et større problem som krever streng kontroll for å unngå oksydasjon og maksi-mere karbonutnyttingen.

For å unngå disse ulempene har man foreslått å anvende noen furfurylalkohol- og/eller furfural-harpikser i bek-bindemidlene ved fremstilling av Søderberg-elektroder. Vanligvis vil en harpiks ikke bare fungere som bek i en masse, d.v.s. som offer-bindemiddel, men en velvalgt harpiks (bindemiddel) bør også, i tillegg til å opprettholde plasti-sitets-egenskapene for kulltjærebek, bidra med lignende rest-karbontall og struktur ved hardning og pyrolyse. Furfuryl-alkohol og furfural-harpikser resulterer i termisk betingede strukturer i området 93°C - 260°C, og tap av eventuell flyt-barhet og/eller plastisitet ut over denne temperaturen. Dessuten er både furfural- og furfuryl-alkohol flyktige

monomerer, og dampene er både skadelige og toksiske. Derfor er en vellykket anvendelse av nevnte bindemidler i kommersielle anvendelser meget begrenset.

Den masse som anvendes ved den konvensjonelle fremstillingen av Søderberg-elektroder kan fylles direkte i elektrode-anordningen. Alternativt kan den støpes til blokker eller andre former for skipning og anvendelse. Ved romtemperatur er slike blokker harde og lett å håndtere. Når slike blokker oppvarmes til ca. 120°C, blir konsistensen av massen gjenopprettet slik at massen kan flyte lett, slik det kreves av Søderberg-utstyret.

Som en konklusjon må man si at Søderberg-prosessen for anodefremstilling er en gammel metode, som nå vanligvis betraktes som uøkonomisk. Aluminiumprodusenter omkring i verden har imidlertid fremdeles flere anlegg som fremstiller aluminium ved bruk av Søderberg-prosessen. Anodene i Søderberg-prosessen anvender bek ved et innhold på ca. 25-30% bindemiddel, og plages av miljømessige problemer. Problemene er hovedsakelig i det område som gjelder toksiske damper som fremkommer i elektrolysecelleområdet. Kontrollen med dampene og tilfredsstillende beskyttelse er spørsmål som må håndteres. Industrien blir presentert for to alternativer: å installere utstrakt forurensningskontroll som medfører betydelige kapitalinvesteringer, eller å undersøke alternative, miljømessig trygge og effektive bindemidler.

Figurene 1, 2 og 3 vedrører testing av en blanding for sin egnethet for anvendelse som råstoffblanding for en Søderberg-elektrode. Testen omfatter å forme og presse en del av blandingen til et standard ASTM hundeben, å plassere hundebenet på en flat overflate, varme opp hundebenet under Søderberg-temperaturbetingelser, og observere det varmebehandlede hundebenet.

Fig. 1 er et diagram av et ASTM hundeben som hviler på et flatt brett. To overflater av hundebenet, laget av en blanding ifølge oppfinnelsen, hviler på brettet. Den maksimale vertikale høyde under hundebenet, mellom de to overflatene som hviler på brettet, betegnes som gap-høyden.

Fig. 2 er et diagram som viser et varmebehandlet hundeben laget av en blanding som ikke ville være en passende

blanding ifølge oppfinnelsen (en mislykket blanding). Hundebenet er blitt utsatt for ovnsvarme, og etter oppvarming til Søderberg-elektrode-temperaturer er det fremdeles til stede en målbar gap-høyde. Dette betyr at benet ikke ville flyte tilfredsstillende, og massen hardnet. Blandingen som ble anvendt ville derfor ikke ha egnede flyteegenskaper, og burde ikke anvendes til å lage en Søderberg-elektrode.

Fig. 3 er et diagram som viser et varmebehandlet hundeben laget av en blanding som antagelig ville være en egnet blanding (d.v.s. en heldig blanding). Hundebenet er blitt utsatt for ovnsvarme og hundebenet falt helt sammen. Det er ikke lenger noe gap. Blandingen som ble anvendt ville derfor ha egnede flyteegenskaper for anvendelse ved fremstilling av en Søderberg-elektrode.

Foreliggende oppfinnelse er basert på anvendelse i Søderberg-prosessen av en masse som innbefatter som offerbindemiddel en fenolisk novolakharpiks med høyt smeltepunkt. De harpikser som anvendes ved utførelsen av foreliggende oppfinnelse er novolaker med smeltepunkter på 100°C eller høyere, og fortrinnsvis i området fra 110 til 140°C. Harpikser med lavere smeltepunkt, som kanskje kunne gi tilstrekkelig plastisitet, er ikke ønskelige som slike harpikser, og bidrar vanligvis til lavere innhold av restkarbon ved pyrolyse. Også harpikser med lavere smeltepunkt vil være flyktige (spesielt monomer-, dimer- og trimerkomponentene) og kan fordampe og derved forårsake miljøproblemer.

Det overveies, selv om det ikke foretrekkes, at man kan anvende noe bek i bindemidlet istedenfor noe av novolakharpiksen.

Mens det i konvensjonell praksis med fenoliske harpikser vanligvis anvendes novolakharpikser (som er termoplastiske) i forbindelse med heksametylentetramin (heksa) og/eller varmherdende fenoliske resolharpikser som herdemidler for å gjøre dem varm-herdende, har slike blandinger tendens til å herde til en svært hard masse umiddelbart ved eksponering for temperaturer på 100°C og mer og har ingen mobilitet.

Det er overraskende funnet at når slike novolakharpikser anvendes alene og godt utvalgt med hensyn til molekylvekt

(smp.), kan man tilveiebringe egnede blandinger for bruk i Søderberg-baserte anvendelser. Slike blandinger gir sammenlignbare og noen ganger til og med bedre karbon sammenlignet med kulltjærebek. Det er også blitt funnet at noen novolakharpikser kan anvendes med begrensede mengder heksa og fremdeles bibeholde de termoplastiske egenskaper som er nødvendige.

Med f.eks. egnede novolakharpikser med smp. over 100°C oppnås rest-karbontall på minst 50% når disse harpiksene pyrolyseres under inerte betingelser til 800°C. Slike verdier er sammenlignbare med verdien for tilbakeholdt karbon i pyrolysert kulltjærebek. Dessuten er det funnet at nevnte harpikser bibeholder betydelig høytemperaturmobilitet og plastisitet i nærvær av små mengder av et herdemiddel såsom heksametylentetramin ved innhold på 5% eller lavere, og mer foretrukket ved 1,5% eller mindre (basert på vekten av fenolisk novolakharpiks). Slike blandinger bidrar også til forbedret karbonretensjon ved pyrolyse. Egnede herdemidler omfatter formaldehyd-donorer såsom paraformaldehyd og trisaminohydroksymetan såvel som heksametylentetramin. Heksametylentetramin er det foretrukne herdemiddel.

Kulltjærebek og bindemidler ifølge tidligere teknologi er blitt plaget av utvikling av problemer med skadelige damper og gjennomtrengende lukt. Novolakharpiksene som anvendes i denne oppfinnelse fremstilles og karakteriseres slik at innholdet av fri fenol (monomer) i harpiksene er mindre enn 4 vekt% og fortrinnsvis mindre enn 2 vekt%, basert på tørrstoffene i harpiksen. Problemene med utvikling av skadelige damper ifølge tidligere teknologi kan derfor reduseres betydelig.

Mens novolakharpiksene kan anvendes alene, kan man i aktuell praksis fortrinnsvis og fordelaktig velge å bruke et høytkokende plastiseringsmiddel såsom de høytkokende glykolene, glykoleterne, esterne, dibasiske esterne, pyrollidonene, de aromatiske alkoholene såsom cykloheksanolene, antrasenolje og lignende. Man kan også anvende polymere glykoler såsom polyetylenoksyder og derivater av disse. En egnet polymerglykolblanding selges av Union Carbide Co. under varemerket Carbowax. Disse plastiseringsmidlene hjelper til

å opprettholde plastisitet og flytbarhet av masseblandingen gjennom de forskjellige temperatursonene i matesystemet for Søderberg-anoden. Foretrukne plastiseringsmidler vil ha et kokepunkt på ca. 200°C eller mer og innholdet av plastiseringsmiddel holdes fortrinnsvis ved 50% eller mindre, basert på totalvekt av bindemiddel. Mer å foretrekke holdes innholdet av plastiseringsmiddel på 20-40%. Ved valg av innhold av plastiseringsmiddel må man ta i betraktning mengden av utvikling av flyktige bestanddeler, karboninnholdet og den ønskede flytbarhet som nøkkelfaktorer. Eksempler på egnede høytkokende glykoler er etylenglykol, dietylenglykol og trietylenglykol. De foretrukne glykolene er dietylenglykol og trietylenglykol.

Foreliggende oppfinnelse angår således en råstoffblanding for fremstilling av en Søderberg kontinuerlig karbonelektrode hvor nevnte blanding har tilstrekkelig mobilitet til å bevege seg gjennom Søderberg-temperaturgradienten som et bevegelig viskøst sjikt og hvor nevnte bevegelige viskøse sjikt av oppvarmet blanding kommer inn i sonen for nevnte Søderberg-elektrode som en pasta, hardner, og antar elektrodeintegritet, karakterisert ved at den omfatter

- en blanding av partikkelformig karbonholdig aggregat, fenolharpiks-bindemiddel, eventuelt noe bek, plastiseringsmiddel med et kokepunkt på minst 200°C hvor mengden av nevnte plastiseringsmiddel er fra 0-50% basert på den kombinerte vekten av harpiks-tørrstoffer og plastiseringsmiddel, og heksametylentetramin, hvor mengden av heksametylentetramin er fra 0-5% basert på fenolharpiks-tørrstoffene, idet denne blanding bibeholder plastisitet ved 500°C, og hvor
- nevnte fenolharpiks-bindemiddel omfatter en fenolisk novolakharpiks med et minimum smeltepunkt på 100°C og et fritt fenolinnhold på ikke mer enn 4 vekt% målt ved gasskromatografi-analyse.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av en Søderberg-elektrode, omfattende trinnene

(1) å føre et råstoff av harpiksbelagte karbonholdige partikler gjennom de tre sonene som danner Søderberg-elektroden hvor i en første sone nevnte råstoff beveger seg

nedover mot en bakesone i form av selvstendige fritt-flytende partikler;

(2) å føre nevnte råstoff i nevnte bakesone gjennom en temperaturgradient og omdanne det fra selvstendige fritt-flytende partikler til et sjikt av en viskøs masse som beveger seg nedover mot den elektrode-dannende og anvendelsessonen; og

(3) å hardne nevnte masse i nevnte elektrode-dannende og anvendelsessone til en kontinuerlig elektrodeform og deretter å anvende nevnte form som en kontinuerlig dannet Søderberg-elektrode,

karakterisert ved at det som råstoff anvendes en blanding av harpiks-belagt karbonholdig aggregat, plastiseringsmiddel med kokepunkt på minst 200°C, hvor mengden av nevnte plastiseringsmiddel er fra 0% til 50% basert på den totale vekten av harpiks-tørrstoffer og plastiseringsmiddel, og heksametylentetramin hvor mengden av nevnte heksametylentetramin er fra 0% til 5% basert på harpiks-tørrstoffene, og nevnte harpiksbelagte karbonholdige aggregat omfatter en fenolisk novolakharpiks lagt på partikler av et partikkelformig karbonholdig aggregat, og nevnte novolakharpiks har et minimum smeltepunkt på 100°C og et fritt fenolinnhold på ikke mer enn 4 vekt% målt ved gasskromatografianalyse.

Oppfinnelsen angår også anvendelse av en Søderberg-elektrode, fremstilt ved ovennevnte fremgangsmåte, for elektrolytisk fremstilling av aluminium eller elektrotermisk fremstilling av kalsiumkarbid.

Mens det er høy risiko for forurensning når det anvendes kulltjærebek som offer-bindemiddel i Søderberg-prosessen, blir de miljømessige og kreftfrembringende problemene forbundet med anvendelsen av kulltjærebek minimalisert når det anvendes novolakharpikser valgt i samsvar med foreliggende oppfinnelse for å tilveiebringe offer-bindemidlet i de anvendelsesmengder som kreves.

Blandingene som lages i samsvar med oppfinnelsen kan anvendes i form av harpiksbelagte fritt-flytende granuler som fylles etter behov direkte i den anordning som anvendes til å lage Søderberg-elektroden. I dette tilfelle belegges partik-

lene av det karbonholdige aggregatet fortrinnsvis på forhånd med harpiksen. Alternativt, som det ofte gjøres for greiere skipning, kan de harpiksbelagte granulene formes på forhånd ved ekstrudering, pressing eller støpeteknikker til faste for-formede blokker eller former som lett kan håndteres, lagres, skipes og anvendes, idet harpiksen i slike tilfeller tjener som bindemiddel og sørger for grønnstyrken. Formene eller blokkene plasseres vanligvis i anordningen for å lage Søderberg-elektrodene direkte, og ettersom blokkene kommer nærmere til varmekilden, mykner de og flyter slik at de fyller det indre av anordningen.

Uttrykket "karbonholdig aggregat" anvendes her for å referere til det partikkelformige karbonholdige materiale som anvendes til å lage blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse.

Det faste partikkelformige karbonholdige aggregat kan være kalsinert antrasitt eller petrol-koks eller andre karbonholdige materialer med lav aske. Et lavt innhold av forurensninger i det karbonholdige aggregatet er svært ønskelig. Renheten og den elektriske motstand for anoden eller andre elektroder fremstilt ved Søderberg-prosessen er viktige. Harpiksene blir således kritisk kontrollert for å tilveiebringe bindemidler som er i det vesentlige fri for det uønskede svovel, natrium og andre lignende forbindelser.

Det karbonholdige aggregatet er fortrinnsvis et siktet koks-aggregat. Aggregatet kan således være en blanding av fine partikler, grove partikler og en mellomfraksjon av partikler. Vanligvis vil alle disse partiklene ha størrelser i området fra 4,75 mm til 75 μm, (U.S. Standard siktstørrelse). Fortrinnsvis graderes blandingene imidlertid slik at finstoffet omfatter ca. 40% av aggregatet og passerer gjennom siktåpninger på 150 μm men holdes tilbake på 75 μm, og de grove partiklene omfatter ca. 50% av aggregatet og passerer gjennom 4,75 mm, men holdes tilbake på 1,40 mm. Mellomfraksjonen av partiklene omfatter resten, d.v.s. at den består av partikler som ligger mellom finstoffet og grovstoffet.

Det karbonholdige aggregatet kan også omfatte fyllstoffer såsom karbonpulver, grafittpulver, eller blandinger

av disse. Disse fyllstoffene bør ha partikkelstørrelser av størrelsesorden ca. 45 μm, men kan være i området fra 75 μm til 45 μm. Slike fine partikkelstørrelser letter sammenpakkingen og fremstillingen av artikler med høy tetthet.

For noen formål kan kullpartiklene per se innbefattes i blandingen i små mengder. I noen tilfeller kan det være ønskelig også å ta med pulverisert karbon, pulverisert grafitt, eller blandinger av disse. Vanligvis vil pulverisert karbon tas med i betydelige mengder i et karbonholdig aggregat som skal anvendes til fremstilling av elektroder. Som en praktisk foranstaltning vil pulverisert karbon og pulverisert grafitt ikke bli anvendt alene, fordi de ikke ville gi en elektrode med de ønskede elektriske egenskaper når de anvendes i økonomisk forsvarlige mengder. Slikt pulverisert materiale bør heller anvendes i kombinasjon med koksaggregat.

F.eks. for anodefremstilling vil det karbonholdige aggregatet omfatte petrol-koks, antrasitt-koks eller en blanding av disse. Partikkelstørrelsen bør være i området fra 4,75 mm til 75 μm. Pulverisert grafitt eller pulverisert karbon bør inkorporeres i aggregatet for å forbedre tettheten eller for å forbedre de elektriske egenskapene, i en mengde på ca. 10 vekt% av det karbonholdige aggregatet. Valget av slike materialer er gjenstand for dyktighet i teknologien for å lage anoder, katoder og elektroder.

For fremstilling av anoder, katoder og elektroder innbefatter den foretrukne fremgangsmåte å belegge det karbonholdige aggregatet ved anvendelse av en varm-smeltet novolakharpiks. En harpiks i flakform kan imidlertid også anvendes. Dessuten kan novolakharpiksen anvendes i form av en løsning i et lavt-kokende/høytkokende løsningsmiddel, dispersjons/-emulsjonsform. Når det anvendes en løsning basert på et lavtkokende løsningsmiddel eller en dispersjon/emulsjonsform, bør man være omhyggelig med å fjerne alle de lavtkokende bestanddelene i blandetrinnet (blandemaskin) før anvendelsen i Søderberg-anordningen eller før formingen og pakkingen for senere anvendelse.

Dersom det anvendes en varm-smeltet novolakharpiks, blir en egnet blandemaskin, såsom en muller/blandemaskin, som en

Simson, Laice-valseblandemaskin eller en blandemaskin av Eirich-typen med høy intensitet vanligvis fylt med karbonholdig aggregat som oppvarmes til en temperatur nær til eller over temperaturen til den varm-smeltede harpiksen. Blandemaskinen startes, og den varm-smeltede harpiksen tilsettes. Slutt-produktet er fortrinnsvis i form av frittflytende granuler, men dersom det skal fremstilles blokker eller former, kan sluttproduktet være en pastaformet masse som helles i former, vibreres, stampes, presses eller ekstruderes til den ønskede utgave eller form.

Dersom harpiksen er i form av flak, kan den tilsettes muller/blandeapparatet til oppvarmet karbonholdig aggregat, og den vil smelte og flyte slik at de individuelle partiklene belegges. I dette tilfelle kan sluttproduktet på samme måte være i form av frittflytende granuler eller en masse som helles i former for å lage blokker.

Partiklene av det karbonholdige aggregatet kan også belegges ved å bruke en løsning av harpiks i et flyktig løsningsmiddel eller en emulsjon/dispersjon av novolak. Dette er teknisk mulig, men krever gjenvinning av løsningsmidlet og/eller fjerning av fuktigheten. Ut fra hensynet til å oppnå elektrode-karakteristikker for tetthet, porøsitet, styrke og andre elektriske og kjemiske egenskaper, vil de foretrukne novolakharpiksene være dem som har smeltepunkter over 100°C, og fortrinnsvis i området fra 110°C til 130°C. Smeltepunkter så høye som 160°C til 170°C kan anvendes, men medfører samtidig ulemper i form av økede energikostnader og problemer ved fremstilling og håndtering.

Den novolakharpiks som anvendes bør ha et smeltepunkt på minst 100°C, og fortrinnsvis 110°C. Jo høyere smeltepunktet er, desto høyere vil kokstallet bli, d.v.s. det rest-karbon som blir tilbake i den karboniserte gjenstanden etter pyrolyse. Novolak-belegget på aggregatet bør ha et lavt innhold av flyktige bestanddeler, idet de totale flyktige bestanddelene ikke bør være mer enn 5 vekt% av harpiksen innbefattet ikke mer enn 4 vekt% fri fenol, og mer foretrukket bør de totale flyktige bestanddeler ikke være mer enn 2 vekt% av harpiksen innbefattet ikke mer enn 2 vekt% fri fenol. Innholdet av flyktige bestanddeler måles ved 135°C. Dette er en

standard-test i fenolharpiks-industrien, og indikerer det virkelige tørrstoffinnhold. Valget av harpiks vil avhenge av den spesielle endelige anvendelse for den artikkel som skal fremstilles.

Harpiksbelegget kan omfatte materialer forskjellig fra fenolharpiksen eller -harpiksene. Vanligvis utgjør mengden av harpiks-tørrstoff i belegget fra 6 vekt% til 20 vekt% basert på vekten av det karbonholdige aggregatet, og fortrinnsvis fra 10 vekt% til 17 vekt%. For anodefremstilling vil harpiksen vanligvis i det vesentlige bestå av en novolakharpiks fortrinnsvis i varmsmelteform, selv om det kan anvendes en flak-formig harpiks. Novolakharpikser i andre former beskrevet ovenfor kan også anvendes. En mer foretrukket utførelse ville være å bruke novolak i varmsmelteform eller flak-form sammen med et foretrukket høytkokende løsningsmiddel såsom di- eller trietylenglykol. Alternativt kan harpiksen med høyt smeltepunkt anvendes i form av en løsning i et høytkokende løsningmiddel. En novolakharpiks kan omfatte en passende, men liten mengde (fortrinnsvis mindre enn 2%) heksametylentetramin eller lignende formaldehyd-donorer.

Ved formulering av en blanding for anvendelse i Søderberg-prosessen er det nødvendig å oppnå den balanse av egenskaper som kreves. De egenskapene som kreves ovenfor bakesonen er således ganske forskjellige fra dem som kreves nedenfor bakesonen. I den øvre delen av elektroden, over bakesonen, må blandingen ha god plastisitet og flyteevne. Det er således viktig at blandingen flyter når den blir varm, slik at Søderberg-mantelen fylles godt. Det er også viktig at den ikke skiller seg i sine enkeltbestanddeler når den flyter, men i stedet forblir homogen. Vanligvis kan flyteevnen over bakesonen reguleres ved å gjøre passende justeringer i formuleringen, og spesielt av forholdet mellom harpiks og plastiseringsmiddel. Skulle man velge å anvende utelukkende harpiks, kan man foreta et skjønnsomt utvalg av harpikser for å oppnå en masse som flyter godt. Vanligvis bør mengden av bindemiddel (d.v.s. harpiks, plastiseringsmiddel og andre tilsetninger anvendt i massen) være så lav som praktisk mulig.

Nedenfor bakesonen er den nedovergående avhengige delen av elektroden dens arbeidende del, d.v.s. den del som leder den elektriske strømmen. De fysikalske egenskapene for det faste karbonmateriale i den nedre delen av elektroden er av kritisk viktighet for å oppnå tilfredsstillende elektrodefunksjon.

I den bakte lavere ende av elektroden er det flere egenskaper som er viktige for tilfredsstillende drift. Disse omfatter lav elektrisk motstand, høy mekanisk styrke, lav elastisitetsmodul, lav varmeutvidelse, høy varmeledningsevne og overlegen oksydasjonsmotstand. Alle disse egenskapene kan reguleres ved å justere formuleringen som elektroden lages ut ifra.

Den elektriske resistiviteten og varmeledningsevnen for elektroden er viktige med hensyn til utviklingen og fordelingen av varme i elektroden. De er også viktige faktorer i forbindelse med temperaturprofilen i alle horisontalplan gjennom elektroden under drift.

En egnet varmbeleggingsprosess består av følgende trinn. Et karbonholdig aggregat, fortrinnsvis kalsinert antrasitt i findelt form, oppvarmes til en temperatur i området fra 175°C til 200°C, og overføres deretter til en muller/blandemaskin med oppvarmingsmuligheter, for å oppnå den forhøyede temperaturen. En utvalgt flakformig novolakharpiks fordeles deretter over aggregatet så jevnt som mulig, mens det blandes for å sikre jevn smelting av flakene og belegging av aggregatet med smeltet harpiks. Det er naturligvis mulig å sette til et varmt eller kaldt aggregat en utvalgt smeltet fenolisk novolakharpiks som egner seg for anvendelse ved utførelse av oppfinnelsen. Det er også mulig at en novolakharpiks i form av en løsning i lavtkokende løsningsmiddel eller en vannbåren dispersjon/emulsjon kan anvendes for å belegge aggregatet. I slike tilfeller bør man imidlertid være omhyggelig med å sikre seg at de lavtkokende bestanddelene blir fullstendig fjernet før bruk i Søderberg-anvendelsen. Alternativt kan man ved å bruke en foretrukket utførelse av oppfinnelsen anvende en løsning av novolak i et høytkokende plastiseringsmiddel/løsningsmiddel. Når det

anvendes en slik løsning kan belegget på aggregatet oppnås ved å bruke enten varme eller kalde aggregatpartikler.

Når hele harpiksmengden er tilsatt blandingen, fortsettes blandingen for å befordre jevn belegging av aggregatpartiklene.

Når heksa er ønsket bør den tilsettes muller/blandeapparatet som en vandig løsning. Alternativt kan heksa tilsettes som fast, men granulært materiale i pulverform når det tilsettes på denne måten. Det tilsettes fortrinnsvis det tørre aggregatet og dispergeres jevnt før blandingen med harpiksen.

For tetthets-kontroll kan anvendes et plastiseringsmiddel valgt blant alkoholene, glykolene og lignende.

For å anvende det frittflytende granulære produktet fra muller/blandemaskinen kan det fylles i granulær form i mantelen tilhørende Søderberg-utstyret. Alternativt kan det støpes, enten ved isostatisk støping eller trykkstøping, eller vibrasjonspressing, eller ekstrudering til den formen som ønskes for tilføring til Søderberg-utstyret. Ved å passere nedover gjennom Søderberg-utstyret vil slike former eller blokker flyte når de oppvarmes for å føye seg etter den indre overflaten av Søderberg-utstyret.

For å beskrive oppfinnelsen i større detalj angis nedenfor flere demonstrasjoner av oppfinnelsen i en rekke eksempler. I disse eksempler og ellers i denne patentsøknaden er prosentsatsene etter vekt dersom intet annet er angitt, og temperaturene er °C dersom intet annet uttrykkelig er angitt.

I alle de følgende eksempler var aggregatet i hovedsak en blanding av kalsinert petrol-koks bestående av fine partikler av varierende størrelse bestående av partikler av finstoff, midlere størrelse og grove partikler. Finstoffet defineres som et aggregat som går gjennom 150 μm men holdes tilbake på 75 μm. Mellomfraksjonen defineres som aggregat som går gjennom 1,40 mm men holdes tilbake på 150 μm. Grovstoffet defineres som aggregat som går gjennom 4,75 mm og holdes tilbake på 1,40 mm. Referansene er til U.S. Standard Sieve series.

I alle eksemplene ble det anvendt en kald beleggingsfremgangsmåte. Den kalde beleggingsfremgangsmåten besto i å

plassere det karbonholdige aggregatet i en Hobart-blande-maskin og blande det med novolakharpiks, plastiseringsmiddel og i noen tilfeller heksa. Blandingen ble fortsatt inntil et jevnt belegg ble oppnådd og det hadde dannet seg en pasta.

Alle massene ble deretter brukt til å fremstille standard ASTM hundeben. I hvert tilfelle ble 100 g masse plassert i en støpeform og presset til et hundeben i en Wabash-presse. Det ble anvendt en last på 12 tonn (127 mm stempel) og 60 sekunders pressesyklus.

Etter at hundebenene var laget som beskrevet ovenfor ble de fjernet fra formen og plassert på en flat overflate og eksponert for høye temperaturer i en muffel-ovn. En nitrogenatmosfære ble opprettholdt i ovnen under eksponeringen. Formen på standard-hundebenene er illustrert i fig. 1. Hvert standard-hundeben hadde to kontaktflater med den flate overflaten som det var plassert på, før det ble eksponert for en forhøyet temperatur. Det gapet som oppsto under hvert hundeben etter at det var plassert på overflaten, hadde et standard maksimalt mål (høyde) på 8 mm.

I alle forsøkene i hvert eksempel, unntatt som bemerket, besto det anvendte karbonholdige aggregatet av ca. 33% finstoff; 47% partikler av mellomfraksjonen og 20% grovstoff. I alle eksemplene ble det anvendt et plastiseringsmiddel i kombinasjon med en novolakharpiks i et forhold på 60 deler novolak til 40 deler plastiseringsmiddel på vektbasis. Prosentsatsen heksa, når den ble anvendt i eksemplene, er basert på vekten av tørrstoffet i den fenoliske harpiksen. Prosentsatsen fri fenol i en novolakharpiks er basert på novolakharpiksen som sådan. Prosentsatsen fri fenol er som målt ved bruk av gasskromatografi.

Eksempel 1

Dette eksempel demonstrerer anvendbarheten av fenoliske novolakharpikser med høyt smeltepunkt som bindemidler for masser av koks-aggregat for anvendelse som råstoffblanding i Søderberg-prosessen.

I Søderberg-prosessen er flyten av bindemidlet i råstoff-blandingen kritisk. Det er hensikten med dette eksemplet å vise flyteegenskapene for flere forskjellige

masser ved bruk av forskjellige novolakharpikser, forskjellige plastiseringsmidler og forskjellige mengder heksa.

I hvert forsøk ble det fremstilt en masse som ble presset til hundeben. Hvert av hundebenene ble deretter fjernet fra pressen og plassert i muffelovnen. I alle forsøkene ble hundebenene eksponert for ovnstemperaturmiljø opp til 500°C i ca. 30 min. og observert for flyteegenskaper i løpet av denne tiden. Siging av hundebenet etter eksponering for ovnsvarmen ble betraktet som ønskelig. Ingen flyting ble angitt som mislykket. Når det var fastslått visuelt at et hundeben var blitt stivt og ikke lenger forandret form, ble den temperatur hvor dette hendte registrert som den mislykkede temperaturen. Fullstendig siging, d.v.s. en måling av null gap, ble betraktet som en indikasjon på at massen var egnet for anvendelse i en Søderberg-elektrode.

Resultatene av forsøkene i dette eksemplet er vist i tabell 1. Hver novolakharpiks som ble anvendt er identifisert ved en bokstav. En detaljert beskrivelse av hver harpiks er gitt i fotnoten. Etter at det enkelte hundeben var fjernet fra ovnen ble det observert og observasjonene ble registrert som vist.

Tabell 1

Novolak-harpiks (1) (3)	Harpiksens smeltepunkt, ca.	% fri fenol	% novolak-harpiks*	% heksa	Anvendt plastiserings-middel (2)	Mislykket temp. °C	Kommen-tarer
A	90°C	6-10	10	0	E.G.	150	1,2
			15	0	do	200	1,2
			20	0	do	400	1,2
A	90°C	6-10	10	2	do	150	1,2
			15	2	do	200	1,2
			20	2	do	400	1,2
A	90°C	6-10	10	5	do	150	1
			10	10	do	150	1
			20	5	do	150	1,2,3
B	90°C	6-10	10	0	do	150	1
			10	2	do	150	1
			15	0	do	150	1
			15	2	do	150	
C	110-115°C	<3	10	9	do	200	
			10	9	T.E.G.	200	4
			15	9	do	300	4
			15	9	M.P.	500	4
			20	9	T.E.G.	400	4
D	80-90°C	<0,1	10	0	E.G.	200	5
			10	2	do	200	5
			10	0	T.E.G.	300	6
			20	0	E.G.	200	6
				2	T.E.G.	300	6

177066

Tabell 1 (forts.)

Novolak-harpiks (1)	Harpiksens smeltepunkt, ca.	% fri fenol	% novolak-harpiks*	% heksa	Anvendt plastiserings-middel (2)	Mislykket temp. °C	Kommen-tarer (3)
E	115-120°C	<2	10	0	E.G.	300	7
			10	2	E.G.	300	7
			10	0	T.E.G.	500	7
			10	2	do	500	7
			15	0	do	500	7
			15	0	do	500	7
			20	0	do	500	7
			20	2	do	500	7
			20	2	M.P.	500	7
			20	0	D.B.E.-4	500	7
F	140-150°C	<0,5**	15	2	M.P.	500	7
			15	2	T.E.G.	500	7
			15	2	E.G.	500	7

*Basert på harpiks-tørrstoff, uttrykt i % av summen av harpiks-tørrstoff pluss aggregat

**Meta-kresol

177066

(1) Harpiksene A, B, C, D og E var kommersielle harpikser. Harpiks F var en eksperimentell harpiks. Beskrivelsene av harpiksene er som følger:

A. En novolakharpiks med smeltepunkt på ca. 90°C solgt som en 65% tørrstoff-løsning i etylenglykol med viskositet 4500-6500 cP ved 25°C og et innhold av fri fenol på 6-10%.

B. En novolakharpiks som ligner harpiksen ovenfor i polymer struktur, unntatt at den selges som en 70-75% tørrstoff-løsning i etylenglykol med viskositet på 20.000-40.000 cP (ca. 20% glykol-innhold).

C. En novolakharpiks med smeltepunkt 110-115°C og et innhold av fri fenol på 3,0% maksimum, tilblandet 9% heksa og malt til et pulver hvorav 98% passerer gjennom 75 µm.

D. En novolak med < 0,1% fenol og smeltepunkt 85-90°C og som selges i flak-form og males slik at 98% passerer gjennom 75 µm.

E. En kommersiell novolak med < 2,0% fenol og smeltepunkt 115-120°C og som selges i pulverform, hvorav 98% passerer gjennom 75 µm.

F. En eksperimentell meta-kresol-formaldehyd-novolakharpiks, med < 0,5% fri meta-kresol og et smeltepunktområde på 140-150°C, malt slik at 98% passerer gjennom 75 µm.

(2) De anvendte plastiseringsmidlene var som følger:

E.G. = etylenglykol (kp. 198°C)
T.E.G. = trietylenglykol (kp. 287°C)
M.P. = m-pyrol (d.v.s. N-metylpyrrolinon, kp. 202°C)
D.B.E.-4 = en dibasisk esterblanding laget av DuPont: dimetylsuksinat (kp. 196°C).

(3) Kommentarene var som følger:

1. Fremtredende fenol-lukt.
2. Svak deformasjon av formen.
3. Meget svak deformasjon.
4. Mer integritet/svak utvidelse.
5. Tørt flaket utseende/mulig harpiksfordampning.
6. Mer integritet.
7. Jevn siging (intet gap).

Konklusjoner trukket fra harpiksene i eksempel 1

Dersom et hundeben hadde resterende plastisitet mens det ble oppvarmet til temperaturer på ca. 500°C, ville den anvendte harpiksen i hundebenet bli ansett som spesielt egnet for anvendelse i råstoffet for en Søderberg-elektrode.

I forsøkene som brukte harpiksene A, B eller D (smp. under 100°C) ble det bemerket uegnede mislykket-temperaturer (temp. godt under 500°C) uansett innholdet av heksa som ble brukt.

I forsøkene med harpiksene C, E og F (smp. over 100°C) ble det bemerket uegnede mislykket-temperaturer dersom det ble anvendt 9% heksa. Passende plastisitet ved 500°C var imidlertid mulig dersom den anvendte mengde heksa var 2% eller mindre sammen med, i noen tilfeller, et plastiseringsmiddel med høyere kokepunkt.

Sammenfattet viser data fra dette eksemplet at novolaker med høyere molekylvekt og med løsningsmidler med høyere kokepunkt og lite eller ingen heksa synes å gi plastisitet og flytbarhet til masseblandingen ved eksponering for temperaturer på ca. 500°C, hvilke temperaturer er mer vanlige under driftsbetingelsene for Søderberg-prosessen. Disse novolakene med høytkokende løsningsmidler og lite eller ingen heksa vil derfor være egnet for anvendelse ved fremstilling av bindemiddel for Søderberg-elektroder.

Eksempel 2

Forsøkene i dette eksempel prøver å kvantifisere flytbarhets- og plastisitets-egenskapene for masseblandingene på klarere måte når de eksponeres for forhøyede temperaturer. Blandingen av koks-aggregat var i hovedsak den samme som an-

vendt i eks. 1. Fremgangsmåtene for blanding, omrøring og pressing var de samme som fremgangsmåtene beskrevet i eks. 1. I alle tilfellene i dette eksemplet ble hundebenene undersøkt på flyteegenskaper ved ca. 500°C i 30 min. I hvert tilfelle, etter fjerning fra ovnen, fikk hundebenene kjøle seg ned, fikk ligge på en flat overflate, og gapet i sentret ble målt kvantitativt. Jo lavere måletallet for gapet var, desto bedre var massens plastisitet og flytbarhet.

En maksimal måling av gapet på 8 mm viser ingen flyting, (d.v.s. ingen forandring i dimensjonene på hundebenet i forhold til dets kald-pressede tilstand). Slik masse ville være uegnet for anvendelse i Søderberg-prosessen. En gap-måling på null ville bety en brukbar blanding.

Resultatene av forsøkene i dette eksemplet er vist i tabell 2.

Tabell 2

Harpiks (1)	Tilnærmet smeltepunkt	% fri fenol	% harpiks (2)	% heksa	Høyde av gap millimeter
Kommersielt novolak-pulver 'G'	105-110	<3,5	15	<2	5,3
			15	4	5,3
Kommersielt novolak-pulver 'E'	115-120	<2,0	15	0	0
			15	4	3
Eksperimentelt novolak-pulver 'F'	140-150	<0,05	15	0	0
			15	4	0

(1) Beskrivelse av hver harpiks er som følger:

G: Novolakpulver med smeltepunkt i området 105-110°C og et innhold av fri fenol på <3,5%. Pulverisert slik at 98% passerer gjennom 200 mesh.

E & F er harpikser som beskrevet i eks. 1.

(2) Basert på harpiks-tørrstoff, uttrykt som % av summen av harpiks-tørrstoff pluss aggregat.

Bemerkning: I forsøkene i dette eksemplet ble anvendt trietylenglykol som plastiseringsmiddel. Forholdet mellom harpiks og plastiseringsmiddel var det det samme som i det første eksemplet: (d.v.s. 60:40).

Konklusjoner trukket fra eksempel 2

I eks. 2 ble det undersøkt tre harpikser med smeltepunkter høyere enn 100°C. Harpiks F, harpiksen med høyeste smeltepunktområde (140-150°C), var egnet for Søderberg-anvendelse enten den ble brukt med 4% heksa eller uten noen heksa i det hele tatt. Harpiks E med det nest høyeste smeltepunktområde (115-120°C) var egnet for Søderberg-anvendelse dersom ingen heksa ble anvendt, men ikke så egnet dersom 4% heksa ble brukt. Harpiks F med det laveste smeltepunktområde (105-110°C) var mindre egnet når den ble brukt med målbare mengder heksa.

Ut ifra disse eksemplene er det åpenbart at novolak-harpikser med smeltepunkt over 100°C, når de anvendes i kombinasjon med trietylenglykol og heksa-innhold på 2% eller mindre, tjener som gode bindemidler for Søderberg-masse-blandinger, fordi massene som lages med disse bindemidlene har utmerkede flyteegenskaper ved temperaturer på 500°C.

Eksempel 3

I dette eksempel var aggregat-sammensetningen 10% grovt, 58% mellomfraksjon og 32% finstoff. Innholdet av fenol-harpiks var 15% basert på aggregat pluss harpiks-tørrstoff. Et forhold mellom fenolharpiks og trietylenglykol på 60/40 ble anvendt. Fremgangsmåten for blanding, omrøring og pressing var de samme som fremgangsmåtene beskrevet i eks. 1. I alle tilfeller i dette eksempel ble hundebenene undersøkt på flyteegeneskaper ved ca. 500°C i 30 min. I hvert tilfelle, etter fjerning fra ovnen, fikk hundebenene nedkjøle seg, fikk ligge på en flat overflate, og senter-gapet ble kvantitativt målt. Jo lavere gap-måletallet var desto bedre var massens plastisitet og flytbarhet.

Resultatene av forsøkene i eksemplet er vist i tabell 3.

Tabell 3

Harpiks-type	Tilnærmet smp.	% fri fenol	% heksa	Gap-høyde millimeter
A	90°C	6-10	0	1
A	90°C	6-10	9	3
E	115-120°C	<2,0	9	3

Konklusjoner trukket fra eksempel 3

I eks. 3 ble harpiks A, en lavt-smeltende harpiks (90°C) og harpiks E, en harpiks med høyt smeltepunkt (115-120°C) behandlet, og viste igjen at de lavt-smeltende harpiksene er uegnet for Søderberg-anvendelse, enten man anvender et høyt innhold eller null innhold av heksa, og viste igjen at høyere-smeltende harpikser ikke er egnet dersom innholdet av heksa er så høyt som 9%.

Det er mulig å sammenligne forsøkene med harpiks E i eks. 2 med forsøkene med harpiks E i eks. 3 (skjønt litt forskjellige prosentsatser ble anvendt i aggregat-sammensetningen). Eks. 2 viste at harpiks E er tilfredsstillende for Søderberg-anvendelse dersom ingen heksa anvendes, mens eks. 3 viste at harpiks E er ikke tilfredsstillende dersom innholdet av heksa er 9%.

Eksempel 4

Dette eksempel gir forholdet mellom kokstallet og polymerens molekylkvekt (smp.) og herdegraden (virkningen av heksainnhold). Ved fremstilling av Søderberg-masser foretrekkes kulltjærebek med rest-kokstall på 45% eller høyere.

Resultatene av forsøkene i eksemplet er vist i tabell 4.

Tabell 4

Harpiks-type	Tilnærmet smeltepunkt	Koks-tall (%)*
A	90°C	40
C	110-115°C	45
D	85-90°C	35
E	115-120°C	50
F	140-150°C	58
Heksa basert på fenol-tørrstoff		
E + 2% heksa	115-120°C	53
E + 9% heksa	115-120°C	58
C + 4% heksa	110-115°C	50

* Karbon (koks)-tall basert på termogravimetrisk analyse.

Novolakharpiksene i eksemplet med smeltepunkt høyere enn 100°C hadde kokstall lik eller større enn kokstallet for kulltjærebek. Når heksa ble anvendt, økte kokstallet. Dette eksemplet viser at anvendelse av novolakharpikser med smeltepunkt høyere enn 100°C istedenfor kulltjærebek i Søderberg-massen, er fordelaktig og gir forbedrede kokstall for elektroden.

Tilfredsstillende Søderberg-elektrodemasse kan lages ved bruk av novolakharpiks som bindemiddel for massen, dersom novolakharpiksen har et smeltepunkt på 100°C eller høyere, fortrinnsvis et smeltepunkt i området 110-140°C. Novolak kan anvendes sammen med en liten mengde heksametylentetramin (lik eller mindre enn 5 vekt% av harpiks-tørrstoffet). Det er anslått at mengden av heksametylentetramin bør være på et nivå på 3% eller mindre, fortrinnsvis 1,5-2,5%. Eks. 1 viste at dersom tilfredsstillende Søderberg-elektrodemasse skal lages ved å bruke novolakharpiks som bindemiddel, bør novolakharpiksen ha et fenol-innhold på mindre enn 6%. Det er anslått at novolakharpiksen fortrinnsvis bør ha et innhold av fri fenol på ikke mer enn 4%.

Konklusjoner trukket fra eksempel 4

Oppfinnelsen tilveiebringer flere viktige fordeler for de industriene som bruker Søderberg-elektroder. Tettheten for en elektrode henger sammen med egenskaper såsom styrke,

erosjonsmotstand, elektrisk motstand og karbonforbruk. Elektroder laget i samsvar med denne oppfinnelse ventes å ha overlegne egenskaper sammenlignet med kulltjærebek.

Data i eksemplene viser at Søderberg-masser med tilfredsstillende og endog overlegne egenskaper kan lages ved bruk av fenolisk novolak med høyt karbon-innhold ifølge foreliggende oppfinnelse.

Mens pulverisert kalsinert antrasitt er et foretrukket karbonholdig aggregat for anvendelse i foreliggende oppfinnelse, kan denne og lignende aggregatmaterialer som er egnet for anvendelse, blandes med pulverisert antrasitt, pulverisert karbon, pulverisert grafitt eller lignende, for finjustering av fysikalske og elektriske egenskaper for det produkt som skal produseres i Søderberg-utstyret.

Vanligvis vil bruken av oppfinnelsen gi fordeler med hensyn til mengde av bindemiddel som kreves, renheten av bindemidlet, betydelig reduksjon i mengden av uønskede kjemiske stoffer som er til stede, overlegen struktur av produktet, lett tilgjengelighet av råmaterialer, og forbedret miljømessig sikkerhet sammenlignet med kulltjærebek.

Et fenolharpiks-bindemiddel, valgt i samsvar med foreliggende oppfinnelse, og anvendt i et innhold på 10-15% bindemiddel-tørrstoff basert på karbonholdig aggregat, gir således bindemiddelegenskaper i Søderberg-masse og også i det karboniserte produktet, som er sammenlignbare med det som oppnås når bek anvendes i en mengde på 30 vekt% til 35 vekt% basert på aggregatmengden.

Askeinnholdet og renheten av bindemidlet er ekstremt viktig for anode- og elektrode-egenskapene. Anvendelsen av et harpiks-bindemiddel i samsvar med foreliggende oppfinnelse gir bedre kontroll over disse parametere. I motsetning til dette finner industrien det for tiden stadig vanskeligere å kontrollere disse parametere når den bruker kulltjærebek. På lignende måte vil anvendelse av et harpiks-bindemiddel i samsvar med oppfinnelsen gi bedre kontroll over slike variable som stoffer som er uløselige i kinolon, benzen og lignende, som ofte betraktes som et problem når det anvendes et bekbindemiddel. Som resultat kan man eliminere den vanlige skikken med å blande forskjellige kvaliteter av kulltjærebek

for å oppnå optimale egenskaper. Jevnhet i produktet fra porsjon til porsjon, og evnen til konsistent å frembringe et produkt som møter høye spesifikasjoner for optimale egenskaper blir øket.

Den reduserte mengde av bindemiddel som kreves ifølge foreliggende oppfinnelse, gir mulighet for bedre kontroll over anode-porøsitet, som er kritisk for kontroll av elektriske egenskaper. Generelt oppnås forbedret strukturell integritet. På lignende måte observeres i mange tilfeller forbedret erosjonsmotstand.

Med hensyn til miljømessig sikkerhet reduseres forurensning og avgivelse av avgasser betydelig, hvilket er en utpreget fordel for et lands industri. Eventuell risiko for kreft-fremkalling som kan henge sammen med at stoffer fra kulltjærebek slippes ut i atmosfæren, blir redusert.

P a t e n t k r a v :

1. Råstoffblanding for fremstilling av en Søderberg kontinuerlig karbonelektrode hvor nevnte blanding har tilstrekkelig mobilitet til å bevege seg gjennom Søderberg-temperaturgradienten som et bevegelig viskøst sjikt og hvor nevnte bevegelige viskøse sjikt av oppvarmet blanding kommer inn i sonen for nevnte Søderberg-elektrode som en pasta, hardner, og antar elektrodeintegritet,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

- en blanding av partikkelformig karbonholdig aggregat, fenolharpiks-bindemiddel, eventuelt noe bek, plastiseringsmiddel med et kokepunkt på minst 200°C hvor mengden av nevnte plastiseringsmiddel er fra 0-50% basert på den kombinerte vekten av harpiks-tørrstoffer og plastiseringsmiddel, og heksametylentetramin, hvor mengden av heksametylentetramin er fra 0-5% basert på fenolharpiks-tørrstoffene, idet denne blanding bibeholder plastisitet ved 500°C, og hvor
- nevnte fenolharpiks-bindemiddel omfatter en fenolisk novolakharpiks med et minimum smeltepunkt på 100°C og et fritt fenolinnhold på ikke mer enn 4 vekt% målt ved gasskromatografi-analyse.

2. Råstoffblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikkelformige karbonholdige aggregatet og det fenoliske harpiks-bindemidlet i nevnte blanding er i form av harpiksbelagt karbonholdig aggregat.

3. Råstoffblanding ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at plastiseringsmidlet velges fra gruppen bestående av en glykol, ester, aromatisk alkohol, antracenolje, pyrol og blandinger derav.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av en Søderberg-elektrode, omfattende trinnene

(1) å føre et råstoff av harpiksbelagte karbonholdige partikler gjennom de tre sonene som danner Søderberg-elektroden hvor i en første sone nevnte råstoff beveger seg nedover mot en bakesone i form av selvstendige frittflytende partikler;

(2) å føre nevnte råstoff i nevnte bakesone gjennom en temperaturgradient og omdanne det fra selvstendige frittflytende partikler til et sjikt av en viskøs masse som beveger seg nedover mot den elektrode-dannende og anvendelsessonen; og

(3) å hardne nevnte masse i nevnte elektrode-dannende og anvendelsessone til en kontinuerlig elektrodeform og deretter å anvende nevnte form som en kontinuerlig dannet Søderberg-elektrode,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som råstoff anvendes en blanding av harpiks-belagt karbonholdig aggregat, plastiseringsmiddel med kokepunkt på minst 200°C, hvor mengden av nevnte plastiseringsmiddel er fra 0% til 50% basert på den totale vekten av harpiks-tørrstoffer og plastiseringsmiddel, og heksametylentetramin hvor mengden av nevnte heksametylentetramin er fra 0% til 5% basert på harpiks-tørrstoffene, og nevnte harpiksbelagte karbonholdige aggregat omfatter en fenolisk novolakharpiks lagt på partikler av et partikkelformig karbonholdig aggregat, og nevnte novolakharpiks har et minimum smeltepunkt på 100°C og et fritt fenolinnhold på ikke mer enn 4 vekt% målt ved gasskromatografi-analyse.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at plastiseringsmidlet velges fra gruppen bestående av en glykol, ester, aromatisk alkohol, antracenolje, pyrol og blandinger derav, og hvor nevnte plastiseringsmiddel er en heterocyklisk forbindelse, og hvor nevnte plastiseringsmiddel er en antracenforbindelse eller en naftalenforbindelse.

6. Anvendelse av en Søderberg-elektrode laget ved fremgangsmåten ifølge krav 4 for elektrolytisk fremstilling av aluminium eller elektrotermisk fremstilling av kalsiumkarbid.

FIG. 1

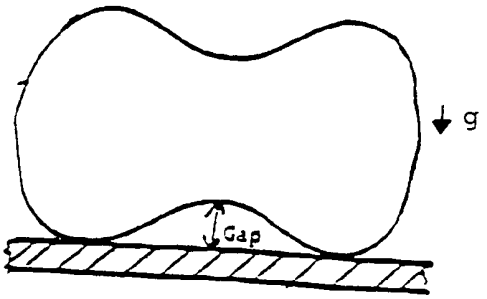


FIG. 2

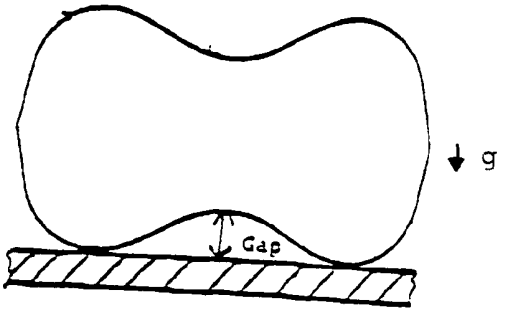


FIG. 3

