



PATENTSCHRIFT 149 839

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Patentbibliothek
des AEP

Int. Cl.³

(11) 149 839 (44) 29.07.81 3(51) H 05 B 7/06
(21) WP H 05 B / 219 451 (22) 05.03.80

-
- (71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
(72) Dietrich, Klaus, Dipl.-Chem.; Singer, Walter, Dr.
Dipl.-Ing., DD
(73) siehe (72)
(74) Werner Kunze, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau
-

(54) Elektrodenmasse für selbstbrennende Elektroden

(57) Die Erfindung betrifft Elektrodenmassen für selbstbrennende, kontinuierliche Elektroden, die erst in dem Elektroofen, in dem sie Verwendung finden, durch eine kombinierte Einwirkung von Wärmeenergie aus dem jeweiligen Prozeß und Joulscher Wärme gebrannt werden. Ziel ist es, die bestehende Disproportion zwischen der Geschwindigkeit des Abbrandes und der Neubildung der Elektroden aus der Elektrodenmasse zu beseitigen oder solche nicht erst auftreten zu lassen. Ihr Einsatz ist möglich in Anlagen zur Durchführung elektrothermischer oder elektrochemischer Hochtemperaturprozesse, z.B. Produktion von Calciumcarbid, Phosphor, Ferrolegierungen oder Aluminium. Insbesondere für Elektro-Reduktionsöfen in geschlossener Bauart geeignet. Erfindungsgemäß wird das Ziel erreicht durch eine Elektrodenmasse, bei der die bisher generell verwendeten aus natürlichen Rohstoffen hergestellten Kohlenstoffträger, wie Anthrazit oder Steinkohlenkoks, ganz oder teilweise durch synthetisch hergestellte feste Kohlenstoffträger im Korngrößenbereich von 0 bis 60 mm und einem elektrischen Widerstand von weniger als 150 $\Omega \mu\text{m}$ ersetzt werden.



12 Seiten

Titel der Erfindung

Elektrodenmasse für selbstbrennende Elektroden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Elektrodenmasse für selbstbrennende, kontinuierliche Elektroden, die erst in dem Elektroofen, in dem sie Verwendung finden, durch eine kombinierte Einwirkung von Wärmeenergie aus dem jeweiligen Prozeß und Joulscher Wärme gebrannt werden. Ihr Einsatz ist möglich in Anlagen zur Durchführung elektrothermischer oder elektrochemischer Hochtemperaturprozesse, z. B. zur Produktion von Calciumcarbid, Phosphor, Ferrolegierungen oder Aluminium. Ihre Anwendung ist

insbesondere für solche Anlagen vorteilhaft, bei denen z. B. durch die technisch-konstruktive Gestaltung bedingte Probleme hinsichtlich des Brennprozesses der Elektroden bestehen, wie bei Elektro-Reduktions-Öfen in geschlossener Bauweise.

Charakteristik der bekannten techhischen Lösungen

Für den Einsatz in Elektroöfen werden zwei unterschiedliche Arten von Elektroden verwendet, einmal gebrannte Stückerlektroden und zum anderen selbstbrennende, kontinuierliche Elektroden. Dabei sind bei den gebrannten Stückerlektroden lediglich deren Eigenschaften im Einsatzzustand von Bedeutung. Im Gegensatz dazu sind bei selbstbrennenden Elektroden nicht nur die Eigenschaften der fertig gebrannten Elektrode, sondern auch jene Eigenschaften der Elektrodenmasse wichtig, die den Prozeß der Elektrodenbildung, d. h. den Brennprozeß beeinflussen.

Während die Anforderungen an die Eigenschaften der gebrannten Elektrode, so wie sie im Elektroofen wirksam wird, bei den fertig gebrannten Stückerlektroden und bei den selbstbrennenden, kontinuierlichen Elektroden praktisch gleich sind, bestehen hinsichtlich der Eigenschaften der ungebrannten, sogenannten grünen, Elektrodenmasse sehr unterschiedliche Anforderungen. Zur Herstellung von gebrannten Kohleelektroden wird die Elektrodenmasse vermittels höheren Druckes, z. B. durch Pressen oder mittels kräftigen Stampfens in die jeweilige Form gebracht und sie muß daher eine solche Konsistenz haben, die eine Preß- und Stampffähigkeit gewährleistet.

Demgegenüber besteht das Grundprinzip von selbstbrennenden, kontinuierlichen Elektroden darin, daß eine vorge-

gebene Form, z. B. ein Mantel aus Stahlblech mit entsprechenden Versteifungen, von einer Elektrodenmasse mit genügend niedriger Viskosität bei erhöhter Temperatur allein durch den Druck der in der Elektrodensäule von z. B. 10 m Höhe befindlichen Massensäule ohne jede zusätzliche Druckeinwirkung, z. B. Stampfen, weitgehend lückenlos ausgefüllt wird und das Brennen der geformten Elektrodenmasse durch eine kombinierte Einwirkung von Wärmeenergie aus dem Elektroofen sowie Joulscher Wärme erfolgt. Im Gegensatz zu Elektrodenmassen für gebrannte Stükelektroden müssen dieselben für die Herstellung von selbstbrennenden Elektroden bei erhöhten Temperaturen eine ausreichend niedrige Viskosität aufweisen, damit der für die Formbildung der Elektrode notwendige Fließvorgang allein unter der Einwirkung der jeweiligen Massensäule stattfinden kann und sie müssen solche Eigenschaften aufweisen, die den Ablauf des Brennprozesses im System des Elektroofens mit der notwendigen Geschwindigkeit ermöglichen. Infolge dieser wesentlichen Unterschiede bei den erforderlichen Gebrauchseigenschaften der Elektrodenmassen kann man Rezepturen oder Herstellverfahren von Elektrodenmassen für gebrannte Stükelektroden grundsätzlich nicht für die Herstellung von Elektrodenmassen für selbstbrennende, kontinuierliche Elektroden verwenden und umgekehrt. Das gleiche gilt auch für solche Maßnahmen, mit denen die Eigenschaften der fertig gebrannten Elektrode, z. B. deren spezifischer elektrischer Widerstand, beeinflusst werden soll.

Demzufolge sind also auch alle Vorschläge für Rezepturen oder Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmasse für gebrannte Stükelektroden oder zur Erzielung bestimmter Eigenschaften der Stükelektroden nicht relevant zu Vorschlägen, die Elektrodenmassen für selbstbrennende Elektroden betreffen. Daher kann sich die Darlegung

der bekannten technischen Lösungen auf die Elektrodenmassen für selbstbrennende Elektroden beschränken.

Alle bisher bekannt gewordenen Elektrodenmassen für selbstbrennende Elektroden beruhen auf den Grundpatenten DRP 317 690, DRP 324 741 und DRP 443 907. An den darin angegebenen Zusammensetzungen derartiger Elektrodenmassen sowie den Verfahren zu ihrer Herstellung hat sich bis heute nichts wesentliches geändert.

So bestanden und bestehen Elektrodenmassen für selbstbrennende Elektroden, in der Regel aus ca. 3 bis 4 Teilen kalziniertem Anthrazit des Korngrößenbereiches 6 bis 18 mm, ca. 2 bis 4 Teilen getrocknetem, feinkörnigem Koks des Korngrößenbereiches 0 bis 6 mm, der aus einem Gemisch von Koksstaub und Koksgrus zusammengesetzt ist und ca. 2 bis 3 Teilen Bindemittel in Form von Pech und Teer. (Vgl. "Dürrer/Volkert, Metallurgie der Ferrolegierungen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972, S. 259 f.)

Die Vorteile einer solchen während des Erhitzens plastisch werdenden Elektrodenmasse liegen in der Herstellung einer guten Verbindung zwischen der frisch eingebrachten Masse und älterer, bereits in der Elektroden säule befindlicher Masse sowie gebrannten Teilen der Elektrode und in der vollständigen Ausfüllung des Elektrodenmantels trotz vorhandener Rippen und Versteifungen. Die Eigenschaften solcher Elektrodenmassen für den Elektrodenbildungsprozeß sind im allgemeinen ausreichend und die daraus im Elektroofen gebrannten fertigen Elektroden besitzen annähernd gleiche Gebrauchseigenschaften, wie die gebrannten Stückelektroden. Die aus solchen Elektrodenmassen hergestellten kontinuierlichen Elektroden haben sich beim Einsatz in Elektroöfen, z. B. Carbidöfen seit Jahrzehnten bewährt.

Dabei muß jedoch für den einwandfreien Ablauf des Brennprozesses in der Elektrodensäule eine entscheidende Voraussetzung erfüllt sein, nämlich der Wärmebedarf für den Elektrodenbrennprozeß muß durch eine ausreichende Wärmezufuhr aus dem Elektroofen gedeckt werden. In dieser Hinsicht treten jedoch Probleme auf, wenn von den in Frage kommenden Wärmequellen, nämlich der durch den Stromfluß in der Elektrode erzeugten Joulschen Wärme, der Wärmeleitung aus dem Bereich der heißen Elektrodenspitze und dem Wärmeübergang aus den heißen Ofengasen, z. B. dem "Herdfeuer", auf die Elektrode die letztere in Wegfall kommt, wie dies bei Elektroöfen in geschlossener Bauart der Fall ist. Eine dadurch verursachte Disproportion zwischen dem Elektrodenverbrauch und der Elektrodenneubildung führt zu Störungen im Ofenbetrieb, z. B. durch Auftreten von zu kurzen Elektroden mit der Auswirkung, daß sowohl der Prozeßablauf gestört wird als auch thermische Überbeanspruchungen des Ofendeckels und der Ofenarmaturen auftreten. Solche durch eine ungenügende Bildungsgeschwindigkeit der Elektroden verursachten Störungen können bei Einsatz der bisher bekannt gewordenen Elektrodenmassen im Prinzip nur durch solche Maßnahmen beseitigt werden, die zu einer entsprechenden Verminderung des Abbrandes führen.

Bei Vollelektroden ist dies nur durch eine entsprechende Reduzierung der Wirkleistung und damit der Produktionsleistung des Elektroofens möglich, was mit erheblichen ökonomischen Verlusten verbunden ist. Durch Anwendung des Hohlelektrodensystems kann man zwar den Abbrand vermindern, jedoch sind derartige Systeme mit erheblichem technisch-konstruktiven Aufwand verbunden, erfordern ständige zusätzliche Wartung sowie Bedienung und sind räumlich, z. B. bei vorhandenen Anlagen, nicht immer unterzubringen. In der Praxis werden eine Vielzahl von Elektroöfen mit massiven, selbstbrennenden Elektroden betrieben.

Man hat daher Vorschläge gemacht, die darauf gerichtet sind, die hinsichtlich des Elektrodenbrennprozesses aufgetretenen Probleme und die sich hieraus ergebenden Mängel zu beseitigen. Diese sind generell durch technisch-konstruktive Maßnahmen gekennzeichnet, die eine Kombination von gebrannten Stückerktroden mit selbstbrennenden Elektroden darstellen. So wurden z. B. Elektroden vorgeschlagen, bestehend aus einem fertiggebrannten Kern und einem äußeren Teil aus ungebrannter Elektrodenmasse (DRP 420 801) oder Elektroden, bestehend aus einem Mantel aus gebrannten Kohleelektroden und einem Kern aus ungebrannter Elektrodenmasse (DRP 543 229) oder Elektroden aus ungebrannter Elektrodenmasse in einem Blechmantel mit längs der Elektrodenachse eingebauten Röhren aus gebrannten Kohleelektroden, die wiederum mit Elektrodenmasse gefüllt sind (DRP 431 000).

Die Probleme, die sich aus Disproportionen zwischen Elektrodenabbrand und Elektrodenbrennprozeß ergeben, konnten jedoch auch mit diesen Vorschlägen nicht oder nur mit einem unvertretbar hohen technischen und ökonomischen Aufwand gelöst werden, so daß sich letztlich keiner dieser Vorschläge bisher in der großtechnischen Produktion durchzusetzen vermochte. Die Beseitigung dieses grundsätzlichen Mangels der selbstbrennenden Elektroden stellt daher nach wie vor ein bisher unlöstes technisches Problem dar.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung liegt darin, durch geeignete Maßnahmen bestehende Disproportionen zwischen den Geschwindigkeiten des Abbrandes und des Brennens, d. h. der Neubildung der Elektroden aus der Elektrodenmasse zu beseitigen oder solche nicht erst auftreten zu lassen,

um Elektro-Reduktionsöfen in geschlossener Bauweise mit höheren Leistungen betreiben zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Die zu lösende technische Aufgabe liegt darin, eine Elektrodenmasse für selbstbrennende Elektroden zu entwickeln, deren Eigenschaften unter Beibehaltung der Vorzüge bisher bekannter Elektrodenmassen hinsichtlich ihrer Fließfähigkeit dahingehend verbessert sind, daß der Brennprozeß derselben wesentlich intensiver ablaufen kann und dadurch die Brenngeschwindigkeit gegenüber der Abbrenngeschwindigkeit begünstigt wird.

- Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß besteht die Elektrodenmasse nicht mehr aus bisher generell verwendeten auf Basis natürlicher Rohstoffe hergestellten Kohlenstoffträgern, wie Anthrazit oder Steinkohlenkoks. Sie besteht vielmehr aus stückigen synthetisch hergestellten festen Kohlenstoffträgern im Korngrößenbereich von 0 bis 60 mm, vornehmlich 10 bis 30 mm, die einen spezifischen elektrischen Widerstand von weniger als $150 \Omega/\mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $50 \Omega/\mu\text{m}$, aufweisen. Den synthetischen Kohlenstoffträgern können aus natürlichen Rohstoffen hergestellte feinkörnige Kohlenstoffträger, wie z. B. calcinierter aschearmer Petrolkoks, zugemischt werden. Weiter kommt in die Mischung organisches Bindemittel, vorzugsweise Teer und Pech.

Solche synthetischen Kohlenstoffträger werden hergestellt, indem man feste Schwarzmaterialien, die aus natürlichen Rohstoffen bestehen oder aus solchen durch mechanische oder thermische Verfahren entstanden sind, wie calcinierten Anthrazit, calcinierten Petrol- oder

Pechkoks, aufbereiteten und getrockneten Steinkohlenkoks von unterschiedlichen Korngrößen mit organischen Bindemitteln, wie Teer und Pech vermischt und diese Gemische nach entsprechender Formung bei Temperaturen über 1000 K thermisch behandelt. Gegebenenfalls kann man die dabei entstehenden verkokten Produkte anschließend weiteren thermischen Behandlungen bei höheren Temperaturen, z. B. zur Erzielung eines bestimmten Graphitgehaltes unterziehen. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob diese synthetischen Einsatzmaterialien für Elektrodenmassen für diesen Zweck z. B. in nuß- oder eiform speziell hergestellt werden oder z. B. in unregelmäßiger stückiger Form als Nebenprodukte anderer Prozesse anfallen. So kann man hierzu auch Sekundärmaterial in Form von Abfällen von gebrannten Stückelektroden verwenden, wie sie bei deren mechanischen Bearbeitung oder nach ihrer Verwendung bei elektrothermischen oder elektrochemischen Prozessen, z. B. als Reste verbrauchter Kohle- oder Graphitelektroden anfallen, indem man dieselben, gegebenenfalls nach einem entsprechenden Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Verunreinigungen mittels bekannter Verfahren auf die gewünschte Korngröße bringt.

Die Elektrodenmasse besteht aus mindestens 10 %, vorzugsweise 40 % bis 60 % des synthetisch hergestellten festen Kohlenstoffträgers und aus 15 % bis 25 %, vorzugsweise 21 % bis 23 % des organischen Bindemittels, während sich die Restmengen bis 100 % aus Schwarzmateriale bekannter Art in Form von Grob- und Feingut zusammensetzt. Die Elektrodenmasse wird bei Temperaturen zwischen 390 und 450 K in bekannter Weise gemischt.

Eine Elektrodenmasse nach bekannter Rezeptur mit 40 % calciniertem Anthrazit, 40 % Steinkohlenkoks-Feingut und 20 % Teer-Pech-Gemisch hat im ungebrannten Zustand einen spezifischen elektrischen Widerstand von ca.

200 000 $\Omega \mu\text{m}$. Ersetzt man bei dieser Elektrodenmasse erfindungsgemäß einen Teil des verwendeten Schwarzmaterials durch synthetischer Schwarzmateriale der beschriebenen Art, so ergibt sich mit steigendem Anteil desselben eine zunehmende Verminderung des spezifischen elektrischen Widerstandes in etwa folgender Weise:

Anteil synthetischen Schwarzmateriale %	spezifischer elektrischer Widerstand $\Omega \mu\text{m}$
10	175 000
20	145 000
30	115 000
40	85 000
50	50 000
60	36 000

Analog der Verminderung des spezifischen elektrischen Widerstandes erhöht sich gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenmasse. Eine gleichartige Veränderung dieser Werte erfolgt auch bei höheren Temperaturen, im teilgebrannten Zustand. Entsprechend dieser Erhöhung der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit wird der Brennprozeß der Elektroden beschleunigt, indem eine erhöhte Joulsche Wärme erzeugt wird sowie eine vergrößerte Wärmezufuhr aus Bereichen mit höherer Temperatur erfolgt.

Ausführungsbeispiel

Aus Zellen zur Chloralkalielektrolyse ausgebaute, verbrauchte plattenförmige und stabförmige Graphitelektroden mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 10 $\Omega \mu\text{m}$ werden durch einen geeigneten Backenbrecher in Bruchstücke unter 100 mm gebrochen, und in einer Brech-Siebanlage auf einen Korngrößenbereich von 1 bis 10 mm gebracht sowie anschließend einer thermischen Behandlung bei Temperaturen über 400 K zur Entfernung des

Wassergehaltes unterworfen. 4 Teile dieses Sekundärmaterials aus gebrannten, verbrauchten Graphitelektroden werden mit 4 Teilen eines calcinierten, gemahlenen Petrolkokes des Korngrößenbereiches 0 bis 1 mm und 2 Teilen eines jeweils zur Hälfte aus Steinkohlenpech und -Teer bestehenden Bindemittels innig vermischt. Hierzu werden beheizte Knetapparate mit Z-förmig gebogenen Knetarmen verwendet. Nach einer Knetzeit von 1,5 Stunden bei 425 K wird die homogene Masse auf ein Kühlband gegossen und nach entsprechender Abkühlung vermittels einer Formmuldenwalzenpresse zu eiförmigen Stücken mit einer Einzelmasse von 150 g verformt.

Der spezifische elektrische Widerstand einer solchen Elektrodenmasse liegt im ungebrannten Zustand bei $60\,000\ \Omega/\mu\text{m}$ und damit bei weniger als 30 % des elektrischen Widerstandes von Elektrodenmassen, die unter Einsatz von calciniertem Anthrazit hergestellt wurden.

Erfindungsanspruch

Elektrodenmasse für selbstbrennende Elektroden von Elektroöfen, die im ungebrannten und teilgebrannten Zustand eine gegenüber den bisher bekannten Massen höhere spezifische elektrische und Wärmeleitfähigkeit besitzt, gekennzeichnet dadurch, daß diese aus stückigen synthetisch hergestellten festen Kohlenstoffträgern im Korngrößenbereich von 0 bis 60 mm, vornehmlich 10 bis 30 mm, mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von weniger als $150 \, \Omega \, \mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $50 \, \Omega \, \mu\text{m}$, allein oder gemischt mit aus natürlichen Rohstoffen hergestellten grob- und feinkörnigen Kohlenstoffträgern, wie z. B. einem calcinierten aschearmen Petrolkoks, und organischem Bindemittel, vorzugsweise Teer und Pech, besteht, wobei der Anteil des synthetisch hergestellten festen Kohlenstoffträgers mindestens 10 %, vorzugsweise 40 % bis 60 % und der Anteil des organischen Bindemittels 15 % bis 25 %, vorzugsweise 21 % bis 23 % der Mischung beträgt.