

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036783**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К  
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении

**Версия исправления: 1 (W1 B1)  
исправления в формуле: п.1, 13**

(51) Int. Cl. **H05B 7/09** (2006.01)

(48) Дата публикации исправления

**2021.03.11, Бюллетень №3'2021**

(45) Дата публикации и выдачи патента

**2020.12.21**

(21) Номер заявки

**201800530**

(22) Дата подачи заявки

**2017.03.30**


---

**(54) ЭЛЕКТРОДНАЯ МАССА**

---

(31) **16163213.8**(32) **2016.03.31**(33) **EP**(43) **2019.03.29**(86) **PCT/EP2017/057507**(87) **WO 2017/167859 2017.10.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**РАЙНФЕЛЬДЕН КАРБОН ГМБХ унд  
КО. КГ (DE)**

(56) EP-A1-0155230

CN-A-1047006

CN-A-101928962

CN-A-101922021

(72) Изобретатель:

**Франке Алоис Й., Беккер Роберт, Лейе  
Иоганн (DE)**

(74) Представитель:

**Кузнецова С.А. (RU)**

**(57)** Изобретение относится к материалу для самообжигающегося электрода для дуговых электропечей, содержащему один или более углеродных компонентов и связующее, где связующее представляет собой твердый битум и характеризуется глубиной проникания иглы при 25°C согласно DIN EN 1426, составляющей <50 [на 0,1 мм], и/или температурой размягчения (по методу кольца и шара) согласно DIN EN 1427, составляющей по меньшей мере 65°C, и/или характеризуется плотностью при 25°C согласно DIN EN 52004, составляющей от 0,5 до 2 г/см<sup>3</sup>, где материал электрода характеризуется содержанием РАН, составляющим <500 ppm. Твердый битум предпочтительно получен посредством однократной равновесной перегонки мягкого и полутвердого типов битума, и при этом он характеризуется высоким содержанием серы.

**B9****036783****036783****B9**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к содержащей битум электродной массе для самообжигающегося электрода, предназначенного для электродов Содерберга дуговой электропечи, и к спеченному электроду, полученному из электродной массы для самообжигающегося электрода.

### Предшествующий уровень техники

Технология электродов Содерберга появилась еще в начале 20-го века. Данную электродную технологию применяют прежде всего в области электролиза расплавленной соли алюминия и в качестве электрода Содерберга в дуговой электропечи, например в плавильной восстановительной печи.

Под термином "электрод Содерберга" следует понимать самоспекающиеся или самообжигающиеся электроды соответственно, предусматривающие следующий технический принцип. Электродная масса (твердая при комнатной температуре), содержащая углеродные носители, такие как антрацит, нефтяной кокс, графит, и связующее, представляющее собой каменноугольный пек, плавится с помощью технологического тепла при 120-200° и образует массу в диапазоне состояний от жидкого до пастообразного, которая заполняет кожух из тонколистовой стали и все полости направляющих пластин. При температуре, начиная от приблизительно 500°C, электродная масса переходит в твердое состояние, и ее электрическое сопротивление уменьшается. Кокс, образованный из связующего, находится в аморфной форме. Графитирование всего электрода начинается при температуре выше 1800°C.

Электрод Содерберга для плавильных восстановительных печей содержит кожух из тонколистовой стали, где ребра (так называемые направляющие листы) расположены внутри кожуха из тонколистовой стали. Кожух из тонколистовой стали непрерывно заполняют электродной массой, например, в форме брикетов или в форме блоков или цилиндров. Чтобы удлинить электрод во время технологической операции приваривают дополнительные кожухи из тонколистовой стали. Электрод Содерберга для плавильных восстановительных печей для получения металлического кремния является особой формой электрода Содерберга без направляющих листов, в случае которого графитовый электрод, так называемые электроды ELSA или композиционные электроды, направляются внутрь электродной массы. Подводимая энергия, с помощью которой получают спеченный и электропроводящий электрод из электродной массы, с одной стороны, происходит от технологического тепла из печи и, с другой стороны, происходит от протекающего тока, который подают на электрод через контактные зажимы.

Каменноугольный пек применяют в качестве связующего практически во всех электродных массах, которые являются доступными для продажи, для электродов Содерберга для дуговых электропечей, поскольку он характеризуется высоким содержанием коксового остатка с превосходными свойствами кокса как связующего. Каменноугольный пек как таковой был утвержден несмотря на высокие содержания потенциально опасных полициклических ароматических углеводородов. В настоящее время все попытки применения нетоксичных связующих были неудачными.

С предпосылкой замены каменноугольного пека в качестве связующего в середине 1980-х годов было более подробно рассмотрено применение битума в области самообжигающихся анодов для электролиза расплавленной соли алюминия. В отличие от каменноугольного пека битум содержит полициклические ароматические углеводороды только в чрезвычайно небольшой концентрации, которая не является опасной для здоровья. С этой целью в EP 01552301 A1 была предложена электродная масса для самообжигающихся электродов, в которой помимо стандартных составляющих: антрацита, графита, нефтяного кокса и пекового кокса обязательно предусматривали смесь 70-90 вес.% твердого битума и 10-30 вес.% мягкого битума в качестве связующего. В EP 0155230 A1 однозначно указано, что ни мягкий битум, ни твердый битум сами по себе не являются подходящими в качестве связующего для углеродной массы. Применение твердого битума и мягкого битума самих по себе считалось нецелесообразным.

Под твердым битумом следует понимать битум, предусматривающий температуру размягчения по методу кольца и шара, составляющую примерно 80-110°C, при этом битум, предусматривающий температуру размягчения по методу кольца и шара, составляющую примерно 40-65°C, следует понимать как мягкий битум, при этом плотность двух видов битума составляет не более 1,1 г/см<sup>3</sup> (при 25°C). Как упоминалось в EP 0155230 A1, считается, что фактически битум является неподходящим связующим для самообжигающихся электродов вследствие его низкого содержания коксового остатка, составляющего приблизительно 38 вес.%, в отличие от каменноугольного пека, который содержит приблизительно 50-60 вес.%. В дополнение к низкому содержанию коксового остатка битум характеризуется высоким процентным содержанием летучих составляющих по сравнению с каменноугольным пеком. При электролизе расплавленной соли алюминия оксид алюминия растворяют в жидком криолите и превращают в металлический алюминий при температуре, составляющей приблизительно 960°C в электролитической ячейке. Электролиз проводят в стальных ваннах с угольной футеровкой, дно которых одновременно является катодом. Электролит и расплавленный алюминий размещают в ванне. При применении самообжигающихся или самоспекающихся анодов соответственно электроэнергию подают через вертикальные или горизонтальные электрические стержни. Анод погружен в электролит. При указанной температуре технологического процесса выделяются летучие составляющие, в частности составляющие из применяемого связующего. Таким образом, спеченный анод характеризуется телом из пористого углерода, которое погружают в электролитическую ванну. На практике было обнаружено, что анод становится насыщенным

жидким электролитом и, таким образом, он закрывается с обеспечением газонепроницаемости. Неизбежное выделение летучих составляющих через расплавленную массу дополнительно увеличивает пористость. Аноды становятся механически нестабильными и отпадают от электрических стержней. Попытки замены каменноугольного пека в качестве связующего в анодах Содерберга не проводились.

### **Иллюстрация изобретения**

Целью настоящего изобретения является разработка электродной массы для самообжигающегося электрода для дуговой электропечи, которая не имеет недостатков известных электродных масс для самообжигающегося электрода.

Согласно настоящему изобретению цель решается с помощью электродной массы для самообжигающегося электрода согласно п.1 формулы изобретения, а также с помощью способа согласно п.13 формулы изобретения.

Спеченный электрод, полученный из электродной массы для самообжигающегося электрода согласно настоящему изобретению, дополнительно заявляется в п.12 формулы изобретения.

Если ниже приводят ссылку на электродную массу для электродов Содерберга, это включает электроды Содерберга с графитовым сердечником и без него.

Под "электродной массой" следует понимать массу из связующего и углеродных компонентов и необязательных добавок, которые формируют или отливают соответственно или разделяют в конце процессов смешивания и перемешивания в литейные формы различного размера, например брикеты и цилиндры, которые являются подходящими для предполагаемого применения.

Под спеченным электродом следует понимать электрод в уже твердом состоянии, который получают начиная от так называемой зоны спекания и в зонах ниже данной зоны спекания. Данное твердое состояние возникает, когда изначально твердую электродную массу, которая находится в измеримом исходном материале (брикетах и цилиндрах), сначала превращают в пастообразную массу, а затем в твердый свежеспеченный электрод.

Термин "битум", применяемый в данной публикации, следует понимать как нелетучую смесь различных органических веществ, которую получают в результате обработки сырой нефти, вязкоупругие свойства которой изменяется в зависимости от температуры (см. также, например, *Römpf Chemical Dictionary*, 9-е исправленное издание, Georg Thieme Verlag, Штутгарт, Нью-Йорк и, в частности, в DIN 55946).

Только твердый битум, который получают с помощью дополнительной однократной равновесной перегонки продуктов на основе мягкого и полутвердого битума и который характеризуется консистенцией в диапазоне от твердой до хрупкой, является подходящим для применения согласно настоящему изобретению. Мягкие и полутвердые виды битума, в свою очередь, получают в виде остатка первой перегонки, которую проводят при атмосферном давлении. Две последовательные стадии перегонки также называют двухступенчатой перегонкой.

Термин "однократная равновесная перегонка" (также называемая высоковакуумной перегонкой), применяемый для настоящего применения, следует понимать как дополнительную технологическую операцию в отношении мягкого и полутвердого битума, которую проводят под вакуумом (например, от 2 до 120 мм рт. ст.) и при повышенной температуре (например, от 310 до 370°C).

Твердый битум, который характеризуется высоким содержанием серы, предпочтительно составляющим 5-7%, и который получают из сырой нефти с большим количеством органически связанной серы, является особенно предпочтительным для применения согласно настоящему изобретению.

Данный твердый битум, который является подходящим для настоящего изобретения, дополнительно характеризуется содержанием коксового остатка, составляющим 25-45%.

Заявители с удивлением обнаружили, что конкретные свойства твердого битума, полученного согласно вышеуказанному критерию отбора, действуют синергическим образом, и он является превосходным связующим для дуговых печей для электродных масс для самообжигающегося электрода и спеченного электрода из данной электродной массы для самообжигающегося электрода.

Вследствие более высокого процентного содержания летучих составляющих в твердом битуме, который является подходящим для настоящего изобретения, по сравнению с традиционными связанными каменноугольным пеком массами, в результате получают спеченный электрод, который характеризуется значительно более высокой пористостью, чем у спеченного электрода, который содержит каменноугольный пек в качестве связующего. Механические свойства в отношении прочности на изгиб, прочности на сжатие и статического, а также динамического модуля упругости являются меньшими, чем в случае традиционных связанных каменноугольным пеком электродов. Высокая пористость спеченного электрода облегчает возможность выхода летучих газов в камеру печи дуговой электропечи. Часть летучих составляющих превращается в углерод с эффективной связывающей способностью с помощью способов крекинга на горячем углеродном электроде (1000-1500°). Высокое содержание серы в твердом битуме способствует образованию поперечных межмолекулярных связей данного связующего углерода и улучшает эластичность электрода. Более высокая эластичность компенсирует снижение механической прочности.

Графитирование электрода после спекания происходит более быстро и уже в зоне чуть ниже контактных зажимов.

Твердый битум, который является подходящим для электродной массы для самообжигающегося электрода (а также для настоящего способа), предпочтительно характеризуется свойствами (которые являются благоприятными для настоящего применения), такими как температура размягчения, глубина проникания иглы и/или плотность, полученными с помощью дополнительной однократной равновесной перегонки.

Твердый битум, предусматривающий:

(i) температуру размягчения (по методу кольца и шара), составляющую по меньшей мере 65°C, например от 65 до 160°C, в частности от 80 до 110°C, предпочтительно от 85 до 100°C, согласно DIN EN 1427; и

(ii) плотность, составляющую от 0,5 до 2 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 1,0 до 1,2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, таким образом, является особо подходящим.

Согласно одному варианту осуществления твердый битум характеризуется степенью проникания 30/45 или 20/30 соответственно (согласно DIN EN 12591) или 10/15 (согласно DIN EN 13305) соответственно.

Твердый битум, который характеризуется комбинацией глубины проникания иглы, составляющей от 0 до 6 [на 0,1 мм] при 25°C согласно DIN EN 1426, и/или температуры размягчения (по методу кольца и шара), составляющей от 85 до 100°C согласно DIN EN 1427, и/или плотности, составляющей от 1,0 до 1,2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, является особенно предпочтительным.

Количество твердого битума, применяемого для получения электродной массы согласно настоящему изобретению, составляет не более 35 вес.%, предпочтительно от 15 до 30 вес.%, более предпочтительно от 20 до 25 вес.% в пересчете на электродную массу.

Согласно настоящему изобретению электродные массы для самообжигающегося электрода, которые включают один или более углеродных компонентов и связующее, являются таким образом предпочтительными для дуговых электропечей, характеризуются тем, что связующее содержит только твердый битум температурой размягчения (по методу кольца и шара), составляющей по меньшей мере 65°C согласно DIN EN 1427, и с плотностью, составляющей 0,5-2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, или один или более вышеупомянутых предпочтительных диапазонов соответственно, и тем, что электродная масса характеризуется содержанием РАН (полиароматического углеводорода), составляющим <500 ppm.

Твердый битум предпочтительно получают с помощью однократной равновесной перегонки мягкого и полутвердого видов битума.

Твердый битум, который характеризуется высоким содержанием серы, предпочтительно составляющим 5-7%, и который получают из сырой нефти с высоким содержанием органически связанной серы, является особенно предпочтительным для применения согласно настоящему изобретению. В дополнение к твердому битуму электродную массу для самообжигающегося электрода согласно настоящему изобретению получают с помощью сухой смеси, состоящей из одного или более углеродных компонентов, предпочтительно кокса, и/или антрацита, и/или графита, и необязательных добавок, таких как, например, сера, CaF<sub>2</sub>, CaO и оксиды металлов, такие как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Термин "кокс" следует понимать как любой традиционный, коммерчески доступный коксовый продукт, такой как, например, нефтяной, игольчатый и пековый кокс, а также малозольные металлургические виды кокса. Предпочтительно следует выбирать кокс с зернистой структурой, составляющей 0 < x ≤ 50, предпочтительно 0,2-25 мм. В особом варианте осуществления кокс присутствует в количестве, составляющем не более 60 вес.% в пересчете на электродную массу. Более предпочтительно кокс присутствует в количестве, составляющем от 30 до 60 вес.%, предпочтительно от 35 до 55 вес.% в пересчете на электродную массу.

Термин "антрацит" предпочтительно следует понимать как кальцинированный антрацит, в частности, электрически кальцинированный или газокальцинированный антрацит. В предпочтительном варианте осуществления газокальцинированный антрацит присутствует в количестве, составляющем не более 60 вес.% в пересчете на электродную массу. Более предпочтительно газокальцинированный антрацит присутствует в количестве, составляющем от 10 до 40 вес.%, предпочтительно от 15 до 35 вес.% в пересчете на электродную массу. В другом предпочтительном варианте осуществления электрически кальцинированный антрацит присутствует в количестве, составляющем не более 80 вес.% в пересчете на электродную массу. Более предпочтительно электрически кальцинированный антрацит присутствует в количестве, составляющем от 65 до 80 вес.%, предпочтительно от 70 до 75 вес.% в пересчете на электродную массу.

Термин "графит", в частности, следует понимать как графитовый порошок или графит соответственно, который размельчали, например, с помощью дробления и измельчения. Термин графит дополнительно включает синтетические, а также естественные графиты. Синтетические графиты можно получать как в виде первичного материала, также и в виде образованного из переработанного графита материала. Переработанный графит следует понимать как, например, остатки электрода, которые обрабатывают до требуемого размера зерен для получения электродной массы.

Предпочтительно применяют графит с размером частиц в диапазоне от 0,01 мкм [микрометров] до 1 мм, предпочтительно в диапазоне от 1 до 300 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 2 до 20

мкм.

Дополнительно графит также находится в гранулированной форме. Предпочтительный диапазон размера частиц зерен составляет  $0 < x \leq 50$ , предпочтительно 0,2-25 мм.

В предпочтительном варианте осуществления графит присутствует в количестве, составляющем не более 25 вес.% в пересчете на электродную массу. Более предпочтительно графит присутствует в количестве, составляющем от 3 до 12 вес.%, предпочтительно от 5 до 10 вес.% в пересчете на электродную массу.

Для получения электродной массы согласно настоящему изобретению вышеуказанные компоненты могут иметь различные размеры зерен. В предпочтительном варианте осуществления компоненты, представляющие собой кокс, антрацит (газокальцинированный или электрически кальцинированный) и графит, характеризуются размером зерен, составляющим  $0 < x \leq 50$ , предпочтительно 0,2-25 мм.

Данный твердый битум, который является подходящим для настоящего изобретения, дополнительно характеризуется содержанием коксового остатка, составляющим 25-45%.

В определенных вариантах осуществления электродные массы для самообжигающегося электрода согласно настоящему изобретению на основе газокальцинированного антрацита, таким образом, предпочтительно содержат:

- (i) 15-30 вес.%, предпочтительно 20-25 вес.% твердого битума и
- (ii) 10-40 вес.%, предпочтительно 15-35 вес.% газокальцинированного антрацита.

Данные смеси могут дополнительно включать не более 60 вес.%, в частности 30-60 вес.%, предпочтительно 35-55 вес.% кокса в качестве третьего компонента.

В качестве альтернативного третьего компонента или в качестве четвертого компонента данные электродные массы также могут дополнительно включать не более 15 вес.%, в частности 3-12 вес.%, предпочтительно 5-10 вес.% графита.

В других вариантах осуществления электродные массы для самообжигающегося электрода на основе электрически кальцинированного антрацита предпочтительно включают:

- (i) 20-35 вес.%, предпочтительно 25-30 вес.% твердого битума и
- (ii) 65-80 вес.%, предпочтительно 70-75 вес.% электрически кальцинированного антрацита.

Лабораторные испытания показали, что содержащая битум электродная масса после обжига при температуре, составляющей приблизительно  $1000^{\circ}\text{C}$ , по сравнению со связанными каменноугольным пеком электродными массами характеризуется более низкими механическими свойствами в отношении прочности на изгиб, прочности на сжатие и статического, а также динамического модуля упругости. Также было показано, что содержащие битум электродные массы характеризуются более высоким электрическим сопротивлением и более низкой удельной теплопроводностью, чем у связанных каменноугольным пеком масс. При нормальных рабочих условиях в дуговой электропечи в теле электрода появляются соответствующие механические напряжения в результате фазового превращения электродных масс от пастообразного состояния до спеченного. Усадка тела электрода происходит в диапазоне температур от  $500$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ , в то время как расширение регистрируют при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Содержащая битум электродная масса приводит к спеченному телу электрода с более высокой пористостью, чем, например, у связанной каменноугольным пеком массы. Данную более высокую пористость тела электрода, например, можно применять преимущественным образом для выхода газов, которые образуются в результате фазового превращения электродной массы, и для сведения к минимуму возникающих механических напряжений.

Преимущество, которое является таким же важным, заключается в том, что электродные массы согласно настоящему изобретению характеризуются значительно более низким содержанием РАН, в частности  $< 500$  ppm, вследствие применяемого битума, и при этом в результате их применения в дуговой электропечи не образуются токсичные пары и пыль.

В предпочтительном варианте осуществления электродной массы согласно настоящему изобретению последняя характеризуется содержанием РАН, которое меньше или равно 10 ppm, более предпочтительно меньше или равно 5 ppm, наиболее предпочтительно меньше или равно 1 ppm, в результате применяемого битума (который получают предпочтительно с помощью двухступенчатой перегонки).

Способ согласно настоящему изобретению для получения электродных масс для самообжигающегося электрода включает стадии дробления, измельчения и сортировки обеспеченных углеродных компонентов, таких как кокс, антрацит и/или графит, а также необязательно дополнительных добавок в указанных количествах в сухую смесь, которую затем предварительно нагревают и смешивают до температуры от  $120$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно до  $160$ - $180^{\circ}\text{C}$ . Для добавления к сухой смеси связующее, представляющее собой битум, нагревают до температуры, по меньшей мере на  $30^{\circ}\text{C}$  выше температуры размягчения (температуры размягчения по методу кольца и шара согласно DIN EN 12591). Обработка сухой смеси и связующего, представляющего собой битум, происходит периодически или непрерывно в смесителе, например с контролируемой температурой, вибрационным шнековым смесителем и смесительным шнеком, до достижения желаемой однородности. Полученной смеси придают форму и затем ее охлаждают, либо в виде брикетов, либо в виде цилиндров, блоков.

В определенном варианте осуществления способ согласно настоящему изобретению для получения электродной массы для самообжигающегося электрода включает стадии: (i) смешивания одного или более углеродных компонентов, связующего и необязательных добавок, (ii) придание формы смеси с получением предварительно заданной формы, и при этом характеризуется тем, что исключительно твердый битум (согласно вышеуказанному варианту осуществления) применяют в качестве связующего с температурой размягчения (по методу кольца и шара), составляющей по меньшей мере 65°C согласно DIN EN 1427, и с плотностью, составляющей от 0,5 до 2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, и при этом электродная масса характеризуется содержанием ароматических углеводородов (ПАН) <500 ppm.

#### Способы осуществления изобретения

На чертеже в очень упрощенном виде в разрезе показан самообжигающийся электрод Содерберга для дуговой электропечи согласно предшествующему уровню техники.

На чертеже показаны температурные зоны самообжигающегося электрода Содерберга на основе обычного связующего, представляющего собой традиционный каменноугольный пек. Электродную массу 1, прессованную в виде брикетов или цилиндров, подают в цилиндрический корпус 3, и она находится в твердой форме в зоне 2 при температуре приблизительно 80°C. Источник 4 питания расположен снаружи корпуса. Электрическую энергию подают на электродную массу через контактный зажим 5. Тепловая энергия, выделяемая расплавленным материалом 9, выступает в качестве дополнительного источника энергии. В результате подачи энергии электродная масса приобретает пастообразную консистенцию при примерно 130°C. В зоне 6 спекания при температуре от 500 до 1000°C выделяются летучие составляющие, и электродная масса переходит в твердое состояние. В зоне 7 при температуре от 1000 до 1500°C углерод находится в аморфной форме. В зоне 8 при температуре выше 2000°C происходит графитирование. Электродная масса, которая еще не спеклась, является электрически непроводящей в диапазоне температур от 80 до приблизительно 500°C. Подачу энергии осуществляют электрически через электрическое сопротивление электродной массы. При температуре, начиная от приблизительно 500°C, электрическое сопротивление электродной массы уменьшается, и она становится электропроводящей. Графитизированный электрод 8 окружен плазменной или электрической дугой на наконечнике электрода (не видно на чертеже).

В результате применения битума, который является подходящим для настоящего изобретения, уже ниже контактных зажимов является возможным графитирование электрода.

Пример 1. Электродная масса, содержащая антрацит (газокальцинированный).

Первый пример электродной массы для самообжигающегося электрода для дуговых электропечей содержал следующие компоненты: 22% битума в качестве связующего; 28% кокса в виде коксовой пыли с фракцией с размером зерна, составляющим  $0 < x \leq 0,21$  мм; 2% графита в виде графитовой пыли, при этом коксовая пыль и графитовая пыль характеризуются удельной поверхностью по Блейну, составляющей 4500-6000 по Блейну; 11% смеси газокальцинированного антрацита с коксом в соотношении компонентов смеси газокальцинированный антрацит:кокс=3:1 с мелкозернистой фракцией с размером  $0 < x \leq 0,84$  мм; 15% смеси газокальцинированного антрацита с коксом в соотношении компонентов смеси газокальцинированный антрацит:кокс=3:1 со среднезернистой фракцией с размером 0,84-3,36 мм; 17% смеси газокальцинированного антрацита с коксом в соотношении компонентов смеси газокальцинированный антрацит:кокс=3:1 с крупнозернистой фракцией с размером 3,36-20 мм и 5% графита с фракцией зерен с размером от 1 до 25 мм.

При получении электродной массы для самообжигающегося электрода вышеупомянутые компоненты, а также необязательные дополнительные добавки дробили, измельчали и сортировали. Полученную сухую смесь затем предварительно нагревали до температуры от 120 до 200°C, предпочтительно до 160-180°C, особенно предпочтительно до 175°C и смешивали при данной температуре.

Для добавления к сухой смеси связующее, представляющее собой битум, нагревали до температуры на 65°C выше температуры размягчения (температуры размягчения по методу кольца и шара согласно DIN EN 12591). Обработка сухой смеси и связующего, представляющего собой битум, происходила периодически или непрерывно в смесителе, например, с контролируемой температурой, вибрационным шнековым смесителем и смесительным шнеком, до достижения желаемой однородности. Полученной смеси придавали форму и затем ее охлаждали, либо в виде брикетов, либо в виде цилиндров, блоков.

Пример 2. Электродная масса, содержащая кокс.

Второй пример электродной массы для самообжигающегося электрода для дуговых электропечей содержал следующие компоненты: 24% битума в качестве связующего; 28% кокса в виде коксовой пыли с фракцией с размером зерна, составляющим  $0 < x \leq 0,21$  мм; 3% графита в виде графитовой пыли, при этом коксовая пыль и графитовая пыль характеризуются удельной поверхностью по Блейну, составляющей 4500-6000 по Блейну; 8% кокса с мелкозернистой фракцией с размером  $x \leq 0,84$  мм; 17% кокса со среднезернистой фракцией с размером 0,84-3,36 мм; 15% газокальцинированного антрацита с крупнозернистой фракцией с размером 3,36-20 мм и 5% графита с фракцией зерен с размером 1-25 мм.

Вышеуказанные компоненты смешивали при температуре смешивания, составляющей 175°C.

При получении электродной массы для самообжигающегося электрода вышеупомянутые компо-

ненты, а также необязательно дополнительные добавки дробили, измельчали и сортировали. Полученную сухую смесь затем предварительно нагревали до температуры от 120 до 200°C, предпочтительно до 160-180°C, особенно предпочтительно до 175°C и смешивали при данной температуре.

Для добавления к сухой смеси связующее, представляющее собой битум, нагревали до температуры на 65°C выше температуры размягчения (температуры размягчения по методу кольца и шара согласно DIN EN 12591). Обработка сухой смеси и связующего, представляющего собой битум, происходила периодически или непрерывно в смесителе, например, с контролируемой температурой, вибрационным шнековым смесителем и смесительным шнеком, до достижения желаемой однородности. Полученной смеси придавали форму и затем ее охлаждали, либо в виде брикетов, либо в виде цилиндров, блоков.

Пример 3. Электродная масса, содержащая ЕСА (электрически кальцинированный антрацит).

Третий пример электродной массы для самообжигающегося электрода для дуговых электропечей содержал следующие компоненты: 26% битума в качестве связующего; 35% электрически кальцинированного антрацита в виде антрацитовой пыли с фракцией с размером зерна, составляющим  $0 < x \leq 0,21$  мм и удельной поверхностью по Блейну, составляющей 4500-6000 по Блейну; 5% электрически кальцинированного антрацита с мелкозернистой фракцией с размером  $0 < x \leq 0,84$  мм; 5% электрически кальцинированного антрацита со среднезернистой фракцией с размером 0,84-3,36 мм и 29% электрически кальцинированного антрацита с крупнозернистой фракцией с размером 3,36-20 мм.

Сравнение типичных характеристических значений электродной массы с каменноугольным пеком в качестве связующего и содержащей битум электродной массы после обжига при температуре, составляющей 1000°C (лабораторные испытания), согласно предыдущему второму примеру.

| Свойства                        | Электродная масса (содержащая битум) | Электродная масса (содержащая пек) | Единица измерения | Стандарт                            |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Плотность после обжига          | 1,40                                 | 1,49                               | г/см <sup>3</sup> | ISO 12985-1                         |
| Электрическое сопротивление     | 105                                  | 70                                 | мкОм·м            | DIN 51911                           |
| Прочность на изгиб              | 3                                    | 6                                  | МПа               | ISO 51902                           |
| Модуль упругости (статический)  | 0,7                                  | 1,2                                | ГПа               | Способ Rheinfelden                  |
| Модуль упругости (динамический) | 2,9                                  | 6,5                                | ГПа               | Способ Rheinfelden                  |
| Прочность на сжатие             | 13                                   | 25                                 | МПа               | ISO 18515                           |
| Теплопроводность                | 2,2                                  | 2,6                                | Вт/м·К            | Способ с применением горячего диска |
| Содержание золы                 | 2,5                                  | 2,5                                | %                 | ISO 8005                            |
| Бензо(а)пирен                   | 0,01                                 | 3000                               | ppm               | DIN EN ISO 17993                    |
| ЕРА 16 РАН                      | 0,1                                  | 25000                              | ppm               | DIN EN ISO 17993                    |

Ниже будут объяснены испытания из практики (сбор образцов из дуговой электропечи для получения ферросилиция). В данных практических испытаниях применяли электродную массу согласно описанному выше второму примеру, в отношении которого также проводили лабораторные испытания.

При применении битума, который является подходящим для настоящего изобретения, получают спеченный электрод, который показывает нижеуказанные характеристические значения для материалов. Измеренные образцы представляли собой образцы в виде цилиндрических тел из спеченного электрода. Их образовывали в дуговой электропечи для получения ферросилиция и удаляли на 20 см ниже контактных зажимов. Значения результатов анализа данного содержащего битум электрода по сравнению со связанным каменноугольным пеком электродом показаны в таблице ниже.

| Свойства                       | Электрод 1 (содержащий битум) | Электрод 2 (содержащий пек) | Единица измерения | Стандарт                            |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Плотность после обжига         | 1,42                          | 1,59                        | г/см <sup>3</sup> | ISO 12985-1                         |
| Электрическое сопротивление    | 35                            | 47                          | мкОм·м            | DIN 51911                           |
| Прочность на изгиб             | 3,2                           | 7,5                         | МПа               | ISO 51902                           |
| Модуль упругости (статический) | 2,8                           | 5,8                         | ГПа               | Способ Rheinfelden                  |
| Прочность на сжатие            | 10                            | 28                          | МПа               | ISO 18515                           |
| Теплопроводность               | 31                            | 16                          | Вт/м·К            | Способ с применением горячего диска |

Различия между данными лабораторных анализов и значениями, которые получены из производственной установки, являются значительными, в частности, в случае электрического сопротивления, и они подтверждают хорошее протекание процесса спекания содержащего битум электрода, улучшение способности к эластичной деформации, а также легкое графитирование электрода.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электродная масса для самообжигающегося электрода для дуговых электропечей, содержащая один или более углеродных компонентов и связующее, отличающаяся тем, что связующее содержит исключительно твердый битум с температурой размягчения по методу кольца и шара, составляющей по меньшей мере 65°C согласно DIN EN 1427, и с плотностью, составляющей от 0,5 до 2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, и при этом электродная масса характеризуется содержанием полиароматических углеводородов (PAH) <500 ppm.

2. Электродная масса для самообжигающегося электрода по п.1, отличающаяся тем, что твердый битум получен с помощью однократной равновесной перегонки мягкого и полутвердого видов битума.

3. Электродная масса для самообжигающегося электрода по п.1 или 2, отличающаяся тем, что твердый битум характеризуется высоким содержанием серы, составляющим предпочтительно 5-7%, и при этом он получен из сырой нефти с большим количеством органически связанной серы.

4. Электродная масса для самообжигающегося электрода по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что электродная масса характеризуется содержанием PAH, которое меньше или равно 10 ppm.

5. Электродная масса для самообжигающегося электрода по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что электродная масса характеризуется содержанием PAH, которое меньше или равно 5 ppm.

6. Электродная масса для самообжигающегося электрода по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что электродная масса характеризуется содержанием PAH, которое меньше или равно 1 ppm.

7. Электродная масса для самообжигающегося электрода по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что твердый битум присутствует в количестве, составляющем не более 35 вес.%, предпочтительно от 15 до 30 вес.% в пересчете на электродную массу.

8. Электродная масса для самообжигающегося электрода по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что один или более углеродных компонентов выбраны из антрацита, предпочтительно газокальцинированного или электрически кальцинированного антрацита, кокса и графита.

9. Электродная масса для самообжигающегося электрода по п.5, отличающаяся тем, что антрацит (а) присутствует в виде газокальцинированного антрацита в количестве, составляющем не более 60 вес.%, предпочтительно от 10 до 40 вес.% в пересчете на электродную массу, или (b) присутствует в виде электрически кальцинированного антрацита в количестве, составляющем не более 80 вес.%, предпочтительно от 65 до 80 вес.% в пересчете на электродную массу.

10. Электродная масса для самообжигающегося электрода по п.5, отличающаяся тем, что кокс присутствует в количестве, составляющем не более 60 вес.%, предпочтительно от 30 до 60 вес.% в пересчете на электродную массу.

11. Электродная масса для самообжигающегося электрода по п.5, отличающаяся тем, что графит присутствует в количестве, составляющем не более 15 вес.%, предпочтительно от 3 до 12 вес.% в пересчете на электродную массу.

12. Спеченный электрод, полученный посредством спекания электродной массы по любому из предыдущих пунктов.

13. Способ получения электродной массы для самообжигающегося электрода, включающий стадии смешивания одного или более углеродных компонентов, связующего и необязательных добавок, придания формы смеси с получением предварительно заданной формы, отличающийся тем, что в качестве связующего применяют исключительно твердый битум с температурой размягчения по методу кольца и шара, составляющей по меньшей мере 65°C согласно DIN EN 1427, и с плотностью, составляющей от 0,5 до 2 г/см<sup>3</sup> при 25°C согласно DIN EN 52004, и при этом электродная масса характеризуется содержанием полиароматических углеводородов (PAH) <500 ppm.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что твердый битум получен с помощью однократной равновесной перегонки мягкого и полутвердого видов битума.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что твердый битум характеризуется высоким содержанием серы, предпочтительно составляющим 5-7%, и при этом он получен из сырой нефти, содержащей большое количество органически связанной серы.

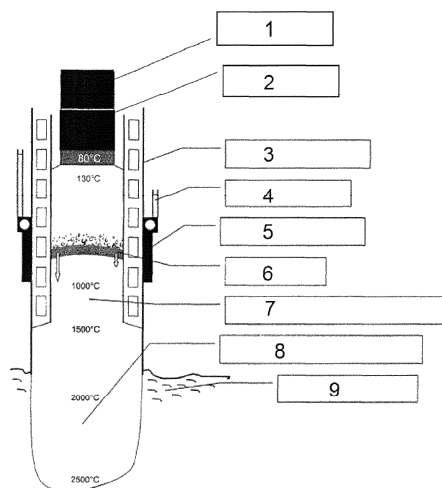
16. Способ по любому из пп.13-15, отличающийся тем, что твердый битум присутствует в количестве, составляющем не более 35 вес.%, предпочтительно от 15 до 30 вес.% в пересчете на электродную массу.

17. Способ по любому из пп.13-16, отличающийся тем, что один или более углеродных компонен-

тов выбраны из антрацита, предпочтительно газокальцинированного или электрически кальцинированного антрацита, кокса и графита.

18. Способ по любому из пп.13-17, отличающийся тем, что кокс присутствует в количестве, составляющем не более 60 вес.%, предпочтительно от 30 до 60 вес.% в пересчете на электродную массу.

19. Способ по любому из пп.13-18, отличающийся тем, что графит присутствует в количестве, составляющем не более 25 вес.%, предпочтительно от 3 до 12 вес.% в пересчете на электродную массу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2