(1) Veröffentlichungsnummer:

0177981

	_
~	_
17	71

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85200993.5

(f) Int. Cl.4: **H 05 B 7/085,** C 10 B 55/00

Anmeldetag: 24.06.85

30 Priorität: 07.09.84 DE 3432887

Anmelder: Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Mainzer Landstrasse 217, D-6000 Frankfurt a.Main 1 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.86

Patentblatt 86/16

Erfinder: Glaser, Herbert, Querstrasse 3, D-4390 Gladbeck (DE)
Erfinder: Alsmeler, Friedhelm, Holsterhauser
Strasse 107, D-4300 Essen (DE) Erfinder: Marrett, Rolf, Eichenweg 17, D-4620 Castrop-Rauxel (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

Erfinder: Stadelhofer, Jürgen, Dr., Groppenbrucher Strasse 121, D-4600 Dortmund (DE)

Verfahren zur Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden mit verbessertem Puffing-Verhalten und guten mechanischen Eigenschaften durch Verwendung eines anisotrop verkokenden Bindemittels auf der Basis von Steinkohlenteerpech mit weniger als 0,2 Gew.-% Asche und einem Gehalt an Chinolinunlöslichen von mehr als 5 Gew.-% mit einem atomaren C/H-Verhältnis von weniger als 3:1.

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M.

EP -916-R

Patentan meldung

15

Verfahren zur Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur
Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden für die Elektrostahlerzeugung aus anisotropen Nadelkoksen unter Verwendung eines Elektrodenbindemittels durch Mischen der Komponenten, Formen der grünen Elektrode, Brennen und Graphitieren der Elektrode.

25

30

35

Die Qualität von Graphitelektroden wird durch physikalische Meßgrößen wie z.B. Wärmeausdehnungskoeffizient, spezifische elektrische und Wärmeleitfähigkeit, Aschewert, Spurenelemente und Dichte charakterisiert.

Moderne Hochleistungselektroden zeichnen sich u.a. durch eine hohe spezifische Strombelastung aus. Extreme spezifische Strombelastungen werden jedoch nur erreicht, wenn das Graphitmaterial bei entsprechender

Festigkeit eine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Um die Graphitelektrode weniger empfindlich gegen die im Betrieb unvermeidbaren großen
radialen Temperaturgradienten zu machen, mußte die
anfängliche Koksqualität verbessert werden; es wurden
sogenannte Nadelkokse mit sehr geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE) von weniger als 1 ·10⁻⁶ K⁻¹ entwickelt.
Als besonders geeigneter Rohstoff für derartige
Nadelkokse mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten
hat sich vorbehandeltes Steinkohlenteerpech erwiesen.

Aus diesem Rohstoff können in Verbindung mit einem geeigneten Verkokungsverfahren (DE-OS 30 35 593)

Nadelkokse mit bisher nicht erreichtem niedrigen CTE erhalten werden. So konnte der CTE von Graphitform-körpern von bisher eingesetztem hochwertigen Petrol-Nadelkoks im Temperaturbereich 20-200°C um 0,7 x 10⁻⁶K⁻¹ durch Verwendung von hochwertigen Pech-Nadelkoksen auf 0,1 x 10⁻⁶K⁻¹ verringert werden. Die großtechnische Verwendung von Nadelkoksen besonders auf der Basis von Steinkohlenteerpech als Graphitelektrodenrohstoff wird jedoch wegen einer negativen Begleiteigenschaft, des "Puffing", beeinträchtigt.

Technisch erzeugte Nadelkokse durchlaufen während einer Hochtemperaturbehandlung bis ca. 3000°C die Modifikationsänderung vom gebrannten Kohlenstoffkörper zum Elektrographit. Dabei erfahren sie neben der reversiblen Verformung infolge Wärmeausdehnung auch eine irreversible Längenänderung, die bis zu 4,5 % betragen kann, das sogenannte Puffing.

Durch das Puffing werden die wichtigsten physikalischen Kenngrößen einer Graphitelektrode wie z.B. die Dichte und davon abhängig auch die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit sowie die mechanische Festigkeit nachteilig verändert.

Das Puffing bei Petrol- wie bei Pech-Nadelkoksen tritt in unterschiedlichem Maße auf.

Für die bisher zu Elektrographit verarbeiteten petrostämmigen Nadelkokse ist bekannt, daß die irreversible Volumenvergrößerung mit dem Schwefelgehalt im kalzinierten Koks korrelierbar ist. Durch die Zugabe von z.B. Eisenoxid bei der Herstellung der Formkörperpaste ist das Puffing weitgehend inhibierbar.

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht in gleichem Maße für die ebenfalls als Rohstoff für Elektrographit einsatzfähigen Steinkohlenteerpech-Nadelkokse. Bei gleichem Schwefelgehalt zeigen Steinkohlenteerpech-Nadelkoks-Elektroden ein stärkeres Puffing, das sich durch ${\rm Fe_2O_3}$ nicht signifikant inhibieren läßt.

In den Preprints der "16th Biennial Conference of Carbon" (S. 595-596) wird ein Verfahren beschrieben, Puffing an Petrol- und Steinkohlenteerpech-Nadelkoks-Formkörpern durch Zugabe von 1 - 2 % Cr₂0₃ zu inhibieren. Dieses Verfahren ist wirtschaftlich kaum realisierbar.

30

- Alle übrigen bekannten Verfahren zur Puffing-Inhibierung von Graphitelektroden verwenden ebenfalls anorganische Inhibierungsmittel, vorzugsweise Oxide.
- Dabei geht man von der Vorstellung aus, daß sich neben den im Petrolkoks hauptsächlich vorkommenden Schwefelverbindungen auch weitere bisher unbekannte Einlagerungsverbindungen bei Erreichen individueller Zersetzungstemperaturen spontan in gasförmige Komponenten umwandeln und einen inneren Überdruck in den Kokspartikeln verursachen, der die Kristallebenen des Kohlenstoffs irreversibel auseinandertreibt. Beim Zusatz von
 Inhibierungsmitteln bilden sich intermediäre Phasen,
 die im puffinggefährdeten Temperaturbereich beständig
 sind.

Durch die bekannte Art der chemischen Puffing-Inhibierung wird aber der Aschewert des Elektrographits unerwünscht erhöht.

20

Im Gegensatz dazu wird in dieser Patentanmeldung eine Methode beschrieben, das Puffing von Graphitelektroden aus Pech-Nadelkoks ohne zusätzliche Verwendung von Inhibierungsmitteln zu minimieren.

25

30

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren wird in dieser Anmeldung besonderer Wert auf einen extrem aschearmen Elektrodenkoks gelegt, der außerdem einen gezielt eingestellten kristallinen Orientierungsgrad aufweist. Der kristalline Orientierungsgrad des Kokses wird erreicht durch die Auswahl geeigneter Rohstoffe und ein dem Rohstoff angepaßtes Verkokungsverfahren. Die irreversible Verformung ($\Delta 1$) von Standard-Pech-Nadel-

- 5 -

- koksen verringert sich bei optimierten Nadelkoksen von 0,9 % auf weniger als 0,2 % (in Längsrichtung gemessen).
- 5 Mit der Entwicklung von hochwertigen Kokstypen allein wird jedoch das in den Rohstoffen liegende Qualitäts-potential noch nicht voll genutzt.
- Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur
 Herstellung von Hochleistungsgraphitelektroden aus anisotropen Nadelkoksen unter Verwendung eines Elektrodenbindemittels durch Mischen der beiden Komponenten, Formen der grünen Elektrode, Brennen und Graphitieren der Elektrode zu entwickeln, bei dem die Eigenschaften der Nadelkokse voll genutzt werden, so daß eine Graphitelektrode mit optimalen Eigenschaften erhalten wird.
- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 70 bis 80 Gew.-Teile eines hochanisotropen Nadelkokses 20 mit 20 bis 30 Gew.-Teilen eines Bindemittels, überwiegend auf der Basis von Steinkohlenteerpech, mit einem Anteil an B-Harzen (Toluolunlösliches - Chinolinunlösliches) von mehr als 20 Gew-%, einem Chinolinunlöslichengehalt von mehr als 5 Gew-% mit einem 25 atomaren C/H-Verhältnis von maximal 3:1, einem Aschewert von 0,1 Gew.-% oder weniger und einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von 80 bis 120°C homogen gemischt werden und das Gemisch nach an sich bekannten Verfahren zu grünen Elektroden geformt, 30 gebrannt und graphitiert wird.

- Hochleistungsgraphitelektroden werden üblicherweise aus anisotropem Füllerkoks und einem weitgehend isotrop verkokenden Bindemittel hergestellt. Daher besteht ein gebrannter Elektrodenkörper morphologisch aus zwei Phasen mit unterschiedlicher Kristallinität. Hieraus resultieren divergierende physikalische Eigenschaften, die an den Phasengrenzflächen zu gegenläufigen Effekten führen.
- Bereits während des Brennprozesses ergeben sich 10 unterschiedliche Wärmedehnungen zwischen Füller- und Binderkoks, die zu Relativbewegungen führen, die Rißund Ablöseerscheinungen zur Folge haben. Wegen des normalerweise höheren Grades an Spurenbestandteilen sind Elektrodenbinder Fremdatomemittenten, die vor und 15 während der Brennphase vorzugsweise in das anisotrope Füllerkorn diffundieren. Bei der nachfolgenden thermischen Umwandlung des aus zwei unterschiedlichen Kristallphasen bestehenden Kohlenstoffkörpers in Graphit ist die Rekristallisation im höher vor-20 orientierten Füllerkoks früher abgeschlossen als im isotropen Binderkoks. Bereits umgewandelte Füllerkoksbereiche sind der bei höheren Temperaturen erfolgenden Fremdatomdiffusion ausgesetzt und zeigen irreversibles Puffing. Verwendet man an Stelle der 25 bisher gebräuchlichen Petrol-Nadelkokse einen besser vororientierten Steinkohlenteerpech-Nadelkoks, werden die beschriebenen Effekte vor allem durch die früher abgeschlossene Graphitierung des Füllerkokses noch verstärkt. 30

Verbesserte morphologische Eigenschaften des polykristallinen Kohlenstoffkörpers werden überraschenderweise erreicht, wenn anisotrope Füllerkokse, vorzugsweise Steinkohlenteerpech-Nadelkokse, mit weitgehend
aschefreien, ebenfalls anisotrop verkokenden Bindemitteln zu Elektroden-Formkörpern verarbeitet werden.
Neben anderen meßbaren Kenngrößen wird auch das Puffingverhalten wirksam verbessert. Je stärker die Puffingneigung eines anisotropen Kokses, um so ausgeprägter ist
die puffing-dämpfende Wirkung eines ebenfalls anisotropen aschefreien Binderkokses im Elektrodenkörper.

Korreliert man die mittlere wahre Dichte \$\mathcal{S}\$ des bei 1300°C kalzinierten Füllerkokses mit dem Anteil der irreversiblen Verformung \(\frac{\Delta \Lambda}{\Lo} \) beim Graphitieren der Elektrode, so findet man zwei charakteristische Kurvenverläufe in Abhängigkeit von der Kristallmodifikation des Bindemittelkokses, wie in Fig. 1 dargestellt.

Durch ein anisotropes Binderkoksgefüge im Elektrodenkörper werden bei etwa gleicher Bruchfestigkeit die elektrische Leitfähigkeit und der E-Modul verbessert.

Das anisotrop verkokende Bindemittel mit vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew. % Asche wird in üblicher Weise vorzugsweise allein aus Steinkohlenteerpech hergestellt. Die Entaschung erfolgt dabei durch an sich bekannte Verfahren wie Zentrifugieren, Separieren, Filtrieren oder promotorbeschleunigtes Absitzenlassen (Settlen) bei erhöhter Temperatur. Hierbei können dem Steinkohlenteerpech aromatische petro- oder carbostämmige Kohlenwasserstofffraktionen zugesetzt werden, um die Abtrennung der Aschebildner zu erleichtern.

- 8 -

30

20

- Eine weitere wichtige Voraussetzung für ein anisotrop verkokendes Bindemittel ist das atomare C/H-Verhältnis des Chinolinunlöslichen (QI). Es sollte im Bereich von 2,3:1 bis 3,0:1 liegen. Höhere C/H-Verhältnisse führen zu isotropen Bindemittelkoksen.
- Das C/H-Verhältnis im Bindemittel beträgt vorzugsweise 1,85:1 bis 2,04:1 bei einem QI-Gehalt von vorzugsweise 10 bis 20 Gew.%.
- Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

- Drei Nadelkokse mit unterschiedlichem kristallinen
 Vororientierungsgrad und zum Vergleich ein isotroper
 Pechkoks werden erfindungsgemäß mit einem anisotrop
 verkokenden Elektrodenbindemittel und zum Vergleich
 mit einem herkömmlichen isotrop verkokenden Elektrodenbindemittel in bekannter Weise zu Formkörperpasten
 verarbeitet und in gebrannte Elektroden überführt. An
 den Analysendaten der unter gleichen Bedingungen
 graphitierten Elektroden werden die Vorteile der
 Elektrodenfertigung in der Kombination von puffenden
 Koksen mit anisotrop verkokendem Binder deutlich
 erkennbar.
- Die Kenndaten der Kokse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. In Tabelle 2 werden die verwendeten Bindemittel charakterisiert. Die gemäß der in Tabelle 3
 angegebenen Rezeptur hergestellten Pasten werden nach
 bekannter Technik zu grünen Formkörpern extrudiert

- 9 -

und unter identischen Bedingungen bei 1000°C gebrannt und anschließend bis 2800°C graphitiert. Die wichtigen Kenndaten der gebrannten Elektroden sind im oberen Teil der Tabelle 4 enthalten, die Kenndaten der graphitierten Elektroden stehen im unteren Teil der Tabelle 4.

10

15

20

25

30

- 10 -

Tabelle 1: Kokskenndaten

5	Kalzir Füller (1300		Pech- Nadelkoks	Petrol- Nadelkoks	hochorientierte Pech-Nadelkoks	risotroper Pechkoks
J		Dichte	2,11	2,10	2,21	2,01
10	wert S N Puffir	(%) (%) (%)	0,04 0,32 0,62	0,04 0,18 0,30	0,02 0,30 0,63	0,35 0,33 0,62 wenig
15	Verhall CTE be 20-200		puffend 0,5 10 ⁻⁶	puffend 0,4 10 ⁻⁶	stark puffend	puffend 1,8 10 ⁻⁶

Tabelle 2: Bindemittelkenndaten

20	Binderpech		isotrop verkokend	anisotrop verkokend
	Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)		95	94
25	Chinolinunlöslic			34
	(QI)	(%)	13	14,8
	C/H vom QI		3,8:1	2,7 : 1
	β-Harze (TI-QI)	(%)	25	26
	Aschewert	(%)	0,28	0,01

30 TI = Toluolunlösliches 1 <u>Tabelle 3</u>: <u>Pastenrezeptu</u>r

Rezeptur: 76 Gew.% Koks + 24 Gew.% Binder = 100 Gew.% Paste

5 <u>Koksgranulometrie:</u> 100 % <1 mm Ø 70 % **<0,5** mm Ø

15 % Staub<0,01 mm Ø

10

35

15

20

25

30

- 12 -

انه
O)
·
ᆈ
Beis
വ
മി
4:
9 4:
e 4:
le 4:
11e 4:
:11e 4:
elle 4:
belle 4:
abelle 4:
abelle 4:
Tabelle 4:

= in Längsrichtung der Elektrode gemessen = senkrecht zur Längsrichtung der Elektrode gemessen

- Ein Vergleich der Beispiele 1 und 2, 3 und 4 sowie 5 und 6 zeigt deutlich den Einfluß des anisotrop verkokenden Bindemittels auf das Puffing-Verhalten der Elektrode beim Graphitieren. In allen Fällen ver-
- ringert sich das Puffing vor allem in Längsrichtung um mehr als 70%. Bei den Nadelkoksen aus Steinkohlenteerpech nimmt das Puffing senkrecht (quer) zur Längsachse der Elektrode um etwa 30 % ab. Bei der Verwendung von Petrolkoks ist dieser Effekt geringer.
- Gleichzeitig werden die übrigen Kenndaten der Elektrode verbessert. Bei der Verwendung eines isotropen Pechkokses für die Elektrodenherstellung hingegen wirkt sich ein anisotrop verkokendes Bindemittel negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Elek-
- 15 trode aus.

Hieraus ergibt sich, daß überraschenderweise die Verwendung eines anisotrop verkokenden Bindemittels insbesondere in Verbindung mit Steinkohlenteerpech
Nadelkoksen zur Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden zu einer Verbesserung der Elektrodeneigenschaften und zu einer Verminderung des Puffing führt.

25

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -916-R ·

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung von Hochleistungs-Graphitelektroden aus anisotropen Nadelkoksen unter Verwendung eines Elektrodenbindemittels durch Mischen der beiden Komponenten, Formen der grünen Elektrode, Brennen und Graphitieren der Elektrode, dadurch gekenn-20 z e i c h n e t, daß 70 bis 80 Gew.-Teile eines anisotropen Nadelkokses mit 20 bis 30 Gew.-Teilen eines Bindemittels, überwiegend auf der Basis von Steinkohlenteerpech, mit einem Anteil an β-Harzen (Toluolunlösliches -Chinolinunlösliches) von mehr als 20 Gew.-%, einem Chinolin-25 unlöslichengehalt (QI) von mehr als 5 Gew.-% mit einem atomaren C/H-Verhältnis von maximal 3 : 1, einem Aschewert von 0,1 Gew.-% oder weniger und einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von 80 bis 120°C homogen gemischt werden und das Gemisch nach an sich bekannten Verfahren 30 zu grünen Elektroden geformt, gebrannt und graphitiert wird.

- 2 -

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n-z e i c h n e t, daβ der anisotrope Nadelkoks aus Stein-kohlenteerpech hergestellt ist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n-z e i c h n e t, daß das Elektrodenbindemittel aus filtriertem Steinkohlenteerpech hergestellt ist und einen Aschewert von 0,01 bis 0,1 % hat.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n-z e i c h n e t, daß das Elektrodenbindemittel einen Chinolin-unlöslichengehalt von 10 bis 20 Gew.% hat mit einem atomaren C/H-Verhältnis im Bereich von 2,3:1 bis 3,0:1.

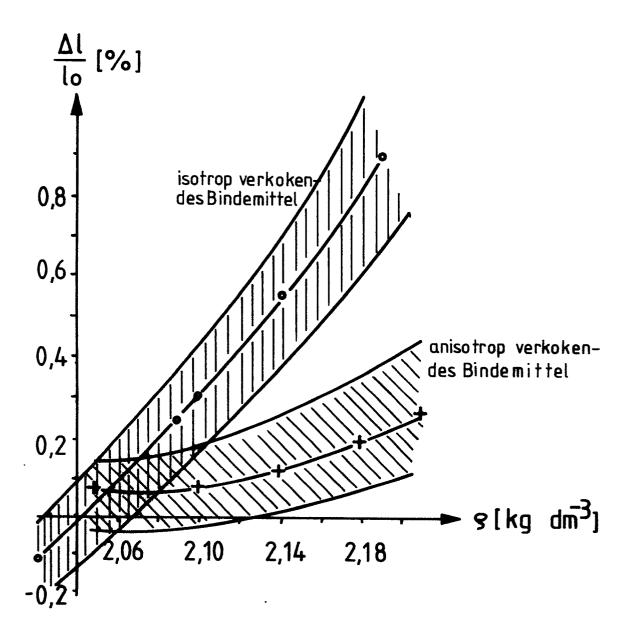
15

20

25

30

Fig.1





0 177 981 EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

	EINSCHLÄ	EP 85200993.5		
Categorie		ents mit Angabe, soweit erforderlich, ägeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D,A	DE - A1 - 3 035	593 (RÜTGERSWERKE AG)	1,2	H 05 B 7/085 С 10 B 55/00
	* Beispiele;	Anspruch 9 *	•	
A	AT - B - 229 05	4 (FARBWERKE HOECHST	1-3	
	* Seite 1, e spruch; Be	rster Absatz; An- ispiel 1 * 		
A	AT - B - 199 38	3 (ALUMINIUM-INDU- STRIE)	1,3	
		eilen 16-24; Seite 9-34; Ansprüche		
A	DE - A - 1 471 50	O6 (UNITED COKE)	1,3	
	* Seiten 12-	25; Ansprüche 1-5 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	<u>AT - B - 196 13</u>	5 (VEREINIGTE ALUMI- NIUM-WERKE)	1-3	H 05 B 7/00
	* Seite 1, Ze Zeile 31 *	eile 35 - Seite 2,		C 10 B 55/00
	,			
Derv	orliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt.		
	Recherchenort	Abechlußdatum der Recherche		Prufer
	WIEN	29-11-1985		TSILIDIS
X : von Y : von and A : tech O : nich P : Zwii	TEGORIE DER GENANNTEN D besonderer Bedeutung allein i besonderer Bedeutung in Verl eren Veröffentlichung derselbi nologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung schenliteratur Erfindung zugrunde liegende 1	betrachtet nach de bindung mit einer D : in der A L : aus and E : Mitglie	em Anmeided Anmeidung ar dern Gründer	nent, das jedoch erst am oder atum veröffentlicht worden is ngeführtes Dokument i angeführtes Dokument n Patentfämilie, überein-

EPA Form 1503 03 82