

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 443**

51 Int. Cl.:

H05B 7/09

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10787804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2514269**

54 Título: **Pasta de electrodo para electrodos en grafito sin aglutinante con base de hidrocarburo**

30 Prioridad:

16.12.2009 IT MI20092203

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.01.2014

73 Titular/es:

ITALGHISA S.P.A. (100.0%)

Via Gramsci 184

25021 Bagnolo Mella (Brescia), IT

72 Inventor/es:

FERRARI, SANDRO;

CAVALLOTTI, IRMA;

CONTI, GIUSEPPE y

DUSI, MAURIZIO

74 Agente/Representante:

PUIGDOLLERS OCAÑA, Ricardo

ES 2 437 443 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pasta de electrodo para electrodos en grafito sin aglutinante con base de hidrocarburo

5 El objeto de la presente invención es una pasta de electrodo adecuada para su uso para la construcción de electrodos del tipo de autococción, mediante el denominado proceso Soederberg, que demuestran propiedades adecuadas para su uso en los procedimientos de producción de ferroaleaciones en hornos de arco sumergido.

10 Más particularmente el objeto de la presente invención es una pasta tal como se definió anteriormente que no está incluida en la clasificación como R45, según las disposiciones de la Directiva 94/69/CE, la Directiva 2006/8/CE del 23 de enero de 2006 y modificaciones posteriores, y que puede garantizar emisiones muy bajas de HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) durante su uso en el procedimiento de producción.

15 El procedimiento de producción de aleaciones de hierro se basa en el principio de fabricación a través de electrometalurgia que consiste en la reducción química de uno o más minerales, normalmente en forma de óxidos, por medio de carbón bituminoso o sus derivados, que por tanto actúan con una función reductora. En dicho procedimiento, se usan hornos eléctricos del tipo de reducción con arco de resistencia que requieren de energía eléctrica para suministrar el calor de fusión, que por tanto ha de considerarse como "uso eléctrico obligatorio" puesto que la energía eléctrica no puede sustituirse por este procedimiento de producción. Más particularmente, en la producción de ferroaleaciones tales como ferrosilicio, ferromanganeso y ferrocromo, se hace uso de hornos de resistencia con arco sumergido (procedimiento en horno de arco) que en las fases de producción tienen los electrodos sumergidos en las cargas inorgánicas del horno. En este procedimiento, los minerales de hierro, silicio y manganeso se reducen y se separan en las aleaciones metálicas apropiadas.

25 Los electrodos usados en estos procedimientos, conocidos como electrodos tipo Soederberg, se obtienen, preferiblemente *in situ*, a partir de una pasta de electrodo de autococción con una base de materiales carbonosos pulverulentos tales como por ejemplo antracita calcinada o electrocalcinada, mezclados juntos por medio de una sustancia de aglutinación (aglutinante), generalmente brea o alquitrán. Una vez preparada, la pasta se inserta en un recipiente con resistencia adecuada durante la transformación del material de electrodo que tiene lugar en el horno y, tras haberse cargado el horno con la carga a base de mineral, se hace descender dicho recipiente hacia abajo en proximidad a la superficie de la carga, alimentando luego electricidad en forma de un arco eléctrico: gracias a las altas temperaturas generadas por el calor que se deriva del arco eléctrico, generalmente entre 1000 y 2000°C, se funde la carga y se endurece la pasta de electrodo en el interior del recipiente.

35 La brea o el alquitrán usados para estas pastas de electrodo tiene un alto contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que son perjudiciales para la salud de los seres humanos puesto que están formados por una pluralidad de anillos aromáticos, también condensados unos con relación a otros: de hecho las disposiciones legales en el área de la higiene industrial y la vigilancia de la salud, obligatorias para los empleados, establecen en este caso particular que dicha brea (o alquitrán) se clasifique como carcinogénica (R45) si contiene benzo[a]-pireno en un porcentaje mayor que el 0,005% en peso/peso (n.º Einecs 200-028-5) y que por consiguiente han de adoptarse todas las medidas de seguridad para evitar una exposición prolongada por parte del personal a dichas sustancias.

45 Además el Decreto legislativo 81/08, en particular la subsección II, Art. 233-245, referentes a la seguridad en el lugar de trabajo, obliga a las empresas a hallar sustitutos para las sustancias clasificadas como R45 o, en el caso en el que no esté disponible ningún sustituto en el mercado, a adoptar una multitud de acciones para proteger a los trabajadores en el lugar de trabajo tales como, por ejemplo, evaluación del riesgo de exposición, medición de agentes carcinogénicos o mutagénicos, la planificación, programación y vigilancia de los procedimientos de modo que no exista emisión de agentes carcinogénicos o mutagénicos en el aire y la vigilancia de la salud.

50 Por tanto, con el fin de cumplir con los requisitos legales, se requieren una multiplicidad de acciones que conllevan mayor complejidad de gestión de la planta que usa estas sustancias con gastos financieros adicionales obvios.

55 También debe subrayarse que no están disponibles en el mercado pastas de electrodo que sean adecuadas para su uso en el proceso Soederberg y estén libres de etiquetado R45. Esto conlleva una desventaja adicional para el procedimiento de producción de materiales a base de ferroaleaciones.

60 Además, debido a las altas temperaturas en los hornos de arco sumergido, siendo dichos HAP los componentes de hidrocarburo más ligeros de la brea o el alquitrán, se volatilizan de modo que, también desde el punto de vista de las emisiones de los ciclos de producción de ferroaleaciones, el uso de pastas de electrodo conocidas es desventajoso. De hecho, durante la producción de ferroaleaciones existe una emisión constante al entorno exterior, y al entorno de trabajo, de HAP tales como benzo(a)pireno, criseno, dibenzoantraceno, que se liberan durante la cocción de las pastas, exponiendo por tanto al personal a un alto riesgo de que se produzcan enfermedades laborales graves.

65 Por tanto, aunque el uso de dichas pastas es una técnica común en la producción de ferroaleaciones en horno eléctrico con arco de resistencia abierto, cerrado y semicerrado, las indicaciones adquiridas a partir de estudios sectoriales por organismos competentes, tales como ISPESL, indicaron como solución al problema mencionado

anteriormente el uso de electrodos precocidos. Sin embargo, los electrodos precocidos no se usan normalmente en la producción de ferroaleaciones debido tanto al aumento de la complejidad de gestión del procedimiento que conlleva su uso como a los altos costes del mismo. Además la fabricación de electrodos precocidos requiere en cualquier caso el uso de brea y/o alquitrán, desplazando el problema de las emisiones aguas arriba de la cadena de producción.

Como solución al problema de las emisiones de HAP descrito anteriormente, se han propuesto en la técnica tanto procedimientos de tratamiento posterior de humos para reducir las emisiones de HAP como pastas para electrodos que contienen menores cantidades de HAP.

Por ejemplo en la solicitud de patente EPA120453, se proporciona una descripción de la disminución de HAP en la salida del horno usando procedimientos de tratamiento posterior de humos con catalizadores de Ni-Mo específicos soportados sobre alúmina o sílice, como alternativa a otros procedimientos de tratamiento posterior mediante la ruta física o biológica. Sin embargo el uso de un procedimiento de tratamiento posterior de humos conlleva una ampliación de la planta existente tras la adición de dicha unidad de tratamiento posterior: esto representa un aumento en los costes de funcionamiento y de planta con un aumento consiguiente en la complejidad de gestión de la planta. Además los procedimientos de tratamiento posterior de humos no permiten que se supere el problema de la clasificación R45 de las pastas de electrodo.

En la solicitud de patente EP 1130077A2, se describe un procedimiento para la preparación de aglutinantes de hidrocarburo con un bajo contenido de HAP en comparación con los tradicionales que se derivan de carbón bituminoso, que implica someter la brea o el alquitrán a reacciones combinadas de craqueo, deshidrogenación y polimerización con el fin de reducir el contenido de HAP hasta el 95% en la brea, obteniendo por tanto emisiones de HAP menores que 6 mg/m^3 . Esta solución sin embargo es costosa e impracticable a la luz de la complejidad de la planta para el pretratamiento de la brea. Además, no se describe cómo evitar la clasificación R45 de las pastas de electrodo de base. De hecho, una reducción de HAP en la pasta de hasta el 95% no garantiza un contenido de HAP inferior al 0,1% tal como se prevé por la legislación para evitar dicha clasificación puesto que este contenido depende de la concentración de HAP en la brea o el alquitrán usado y en la cantidad de brea en la pasta.

La solicitud de patente CN 101289751 describe el uso de pastas de electrodo que contienen brea en una cantidad máxima del 5%, y otros aglutinantes adicionales tales como aglutinantes de silicona y carburos de boro y resinas fenólicas con el fin de lograr una reducción considerable en los HAP emitidos. Esta pasta de electrodo, aunque tiene una reducción en las emisiones de HAP, no pueden evitar la clasificación R45 puesto que la presencia de brea para un máximo del 5% no garantiza que la pasta contenga HAP, en particular benzo(a)pireno, en una cantidad inferior al 0,005% según se requiere por la legislación para evitar dicha clasificación: aunque la concentración de benzo(a)pireno u otros HAP fuese ligeramente menor que el 0,005% sería obligatorio clasificar la pasta como R45. Además el uso de resinas fenólicas, aunque permite una reducción en las emisiones de HAP, conlleva emisiones nocivas de formaldehído mientras que el uso de aglutinantes de silicona y/o carburos de boro en los porcentajes previstos conlleva costes prohibitivos de dicha pasta de electrodo.

En la patente US 6.235.184 y en la solicitud de patente US2002/0014404 se describe un procedimiento para la producción de ánodos precocidos derivados de coque de petróleo y residuos de fabricación de electrodos para la producción de aluminio en el que se usan melazas de azúcar de caña o azúcares refinados de manera variable en forma sólida en lugar de la brea: aunque se explica que este procedimiento también puede ampliarse a la fabricación de los electrodos tipo Soederberg usando la misma mezcla, sin embargo no se facilita ningún dato con relación a las propiedades físicas de los electrodos tipo Soederberg obtenidos por medio de esta composición. Además, tal como se afirma en las solicitudes de patente WO 03/029496 y WO 2007/018880, el uso de azúcares en la preparación de pastas de electrodo conduce a la formación de electrodos porosos y frágiles, con baja densidad, alta porosidad, alta contracción y malas propiedades mecánicas.

Las pruebas realizadas por el solicitante también han mostrado que el uso de una composición similar en la producción de electrodos tipo Soederberg da lugar a un material con rendimientos menores que los de electrodos comerciales que contienen brea. Debe remitirse a los ejemplos de comparación adjuntos en esta solicitud.

Las solicitudes de patente WO 03/029496 y WO 2007/018880 describen el uso de azúcares con aditivos de reactivos particulares tales como fosfatos y/o toluenosulfonatos como agentes de impregnación y/o aglutinantes en la producción de productos carbonosos a base de coque de petróleo y desechos de producción que tienen una densidad mejorada del material y una tendencia reducida a formar una espuma sólida. No obstante, también en dichas solicitudes, no existe ningún dato relativo a las propiedades físicas de los electrodos tipo Soederberg obtenidos por medio de esta fórmula. Además en dichas solicitudes, no se hace referencia a cómo evitar el etiquetado R-45 de la pasta.

El objeto de la presente invención es hallar pastas para electrodos para la producción electrotérmica de metales, más particularmente ferroaleaciones, que puedan superar, al menos en parte, las desventajas y dificultades de las pastas conocidas descritas anteriormente, y que puedan liberar cantidades de HAP bastante por debajo de lo que establece la legislación para las emisiones en hornos de arco convencionales, y por tanto que no requieran el uso de

plantas de tratamiento posterior de humos para la disminución de dichos HAP.

5 Un objeto adicional es proporcionar una pasta de este tipo que no sea desventajosa económicamente en comparación con una pasta convencional clasificada como R45 y que pueda adoptarse en una planta que usa electrodos tipo Soederberg sin cambios significativos al procedimiento ni a la planta.

Otro objeto es proporcionar una pasta de este tipo que no sea carcinogénica ni esté clasificada como R45.

10 Aún otro objeto es proporcionar una pasta de este tipo tal como se indicó anteriormente que pueda proporcionar electrodos que tienen buena conductividad eléctrica/térmica y propiedades mecánicas preferiblemente similares, más preferiblemente mejoradas, con respecto a electrodos obtenidos con pastas conocidas en los electrodos tipo Soederberg para la producción de aleaciones de hierro. Estos objetos se logran por medio de una pasta de electrodo que tiene los rasgos caracterizadores indicados en la reivindicación independiente.

15 Características ventajosas adicionales de la invención forman el objeto de las reivindicaciones dependientes.

20 La pasta de electrodo que es el objeto de la presente invención es adecuada para obtener electrodos de autococción para la producción electrotérmica de aleaciones metálicas, más particularmente ferroaleaciones, y comprende una mezcla (A) de grafito pulverulento fino y/o antracita fina (a continuación en el presente documento se denomina dicho polvo "el fino") y al menos un hidrato de carbono mezclado con un disolvente y/o dispersante para dicho hidrato de carbono tal como, por ejemplo, agua y/o polietilenglicol (PEG) de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ que tiene un peso molecular apropiado, teniendo también dicho componente propiedades de plastificación y/o fluidización.

25 El acrónimo PEG pretende identificar oligómeros y polímeros del óxido de etileno con un peso molecular inferior a 20,000 g/mol.

30 "Grafito fino" pretende identificar en el presente documento un grafito que tiene tal tamaño de partícula que sus partículas tienen, para al menos el 95%, preferiblemente para al menos el aproximadamente 97%, dimensiones, o una dimensión promedio, inferiores a 0,2 mm, preferiblemente inferiores a 0,1 mm.

El término "grafito fino" pretende comprender en el presente documento también grafito superfino y grafito micronizado (ultrafino) que generalmente muestra partículas con dimensiones respectivamente del orden de 0,025 mm o inferiores (25 micrómetros) y del orden de 0,010 mm o inferiores.

35 "Antracita fina" pretende identificar en el presente documento un polvo derivado de la molienda de antracita calcinada y/o electrocalcinada que tiene un contenido de carbono mínimo del 95% con un tamaño de partícula igual al descrito para el "grafito fino" y que no contiene ni emite sustancias consideradas carcinogénicas cuando se somete a calentamiento.

40 En dicha mezcla (A), la concentración del fino mencionado anteriormente está comprendida entre el 60% y el 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla; la concentración del hidrato de carbono está comprendida entre el 30% y el 50%; la concentración de agua o del PEG está comprendida entre el 5% y el 20%.

45 En la práctica, dicha mezcla (A) actúa como aglutinante para las partículas del material carbonoso pulverulento (B).

Preferiblemente en la mezcla (A), el fino se microniza y el dispersante/disolvente usado es PEG (con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 1000 y 4000).

50 Dicho PEG, más particularmente PEG 1500-4000, se prefiere particularmente porque produce una mejora adicional en las propiedades mecánicas del material (mayor módulo de rotura por compresión) haciendo que sea particularmente adecuado para soportar condiciones de fuerte tensión térmica durante su fase de transformación. Debe remitirse a los ejemplos.

55 Alternativamente como disolvente/dispersante, puede usarse otro disolvente/dispersante con propiedades de plastificación y/o fluidización para una pasta similar a las de PEG, tal como por ejemplo polímeros termoplásticos libres de anillos aromáticos y que no emiten sustancias clasificadas como R45 durante el procedimiento de pirólisis y que tienen un punto de fluidez inferior a 120°C.

60 La pasta de electrodo de la presente invención comprende además una fase gruesa formada por un material carbonoso pulverulento (B) que se mezcla de manera homogénea con dicha mezcla (A).

65 Las partículas del polvo de dicho material carbonoso (B) tienen dimensiones o una dimensión promedio, para al menos el 95%, preferiblemente para aproximadamente el 97%, mayores que 0,2 mm, preferiblemente comprendidas entre 0,5 y 20 mm, más preferiblemente entre 0,5 y 1 mm.

Como material carbonoso "grueso", pueden identificarse en el presente documento materiales cuyas partículas

tienen dimensiones incluso mayores que 20 mm y hasta 100 mm.

Dicho material carbonoso (B) está compuesto esencialmente por carbono y no es un material metálico; además dicho material preferiblemente no contiene esencialmente metales y/u óxidos metálicos puesto que, si pueden estar presentes, están en cantidades generalmente menores que el 10% en peso con relación al peso total de la pasta (A)+(B). De hecho, la cantidad de metales y/u óxidos metálicos debe ser baja ya que el electrodo que se deriva de la pasta (A)+(B) no debe ser preferiblemente la fuente de reacciones de carborreducción que aumentan el consumo de pasta, sino sólo de fenómenos de transporte de electricidad.

En la pasta (A)+(B) para el electrodo de la presente invención (denominada a continuación en el presente documento "pasta") la concentración de material carbonoso (B) está comprendida entre el 90% y el 10% en peso con relación al peso total de la pasta, preferiblemente entre el 80% y el 30%, más preferiblemente entre el 70% y el 35%, mientras que la concentración de la mezcla (A) en dicha pasta es la parte restante hasta 100.

Haciendo referencia a la composición en peso de la pasta final (A) + (B), la concentración de material carbonoso grueso (B) está comprendida preferiblemente entre el 60-40%, la del hidrato de carbono está comprendida entre el 10 y el 30% y la concentración del fino está comprendida entre el 5 y el 25%. El agua, o preferiblemente el PEG, y los aditivos opcionales tienen una concentración que representa la parte restante hasta el 100% de la composición mencionada anteriormente.

Tal como se mencionó, la mezcla (A) permite que las partículas del material carbonoso (B) se unan eficazmente unas con otras, actuando por tanto como aglutinante para dicho material (B). De hecho, la mezcla (A), que se prepara de antemano antes de mezclarse con el material carbonoso (B), muestra un extenso comportamiento fluido en un amplio intervalo de temperaturas y no se ve sometido a separación.

Las propiedades reológicas de la mezcla (A) pueden variar en función del uso de agua o de PEG, de la temperatura, de la concentración de sus componentes y de la presencia opcional de aditivos tal como se describe a continuación en el presente documento: por tanto dichas propiedades reológicas pueden ser tales como para alcanzar una alta fluidez con el fin de unir eficazmente la matriz (material (B)), generalmente compuesta por granos rellenos en una columna que proporciona al mismo tiempo alta compacidad a la pasta y llena los espacios vacíos con material "fino".

Debe observarse que en la mezcla (A), la mezcla de agua (y/o PEG) y el hidrato de carbono representa el aglutinante del polvo fino: dicho aglutinante orgánico, que puede grafitizarse, es ventajoso porque sólo genera residuos carbonosos no metálicos que no contaminan la ferroaleación, a diferencia de los aglutinantes inorgánicos que no se grafitizan, usados en electrodos tipo Soederberg a base de metal.

En la mezcla (A), los hidratos de carbono pueden elegirse de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos.

Más particularmente, los monosacáridos se eligen preferiblemente de ribosa, ribulosa, glucosa, fructosa, galactosa; los disacáridos se eligen preferiblemente de celobiosa, maltosa, lactosa, sacarosa, trehalosa; los polisacáridos se eligen preferiblemente de almidón, celulosa, quitina, calosa, laminarina, xilano, manano, fucoidano y galactomanano. Como oligosacárido, también puede mencionarse la rafinosa.

Más particularmente entre los hidratos de carbono, se prefieren los que contienen una o más moléculas de fructosa, que pueden por tanto caramelizarse a medida que aumenta la temperatura.

Como alternativa a los derivados de hidrato de carbono y/o hidratos de carbono indicados anteriormente, es posible usar sustancias con un alto contenido de azúcares (fructosa y glucosa o xilosa, lactosa y maltosa) y que pueden caramelizarse a altas temperaturas, por ejemplo melazas, sirope de arce, extracto de malta y otras sustancias con un alto contenido de azúcares. Alto contenido de azúcares se refiere a un contenido de al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70%.

Tal como se mencionó, la mezcla (A) puede contener opcionalmente aditivos inorgánicos y/o organometálicos a base de P, B, Si, Fe tales como ácido bórico, ácido fosfórico o fosfato de amonio, ferroceno, (ciclopentadienil-hierro, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), estearina, ácidos grasos saturados, ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados, ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico o una mezcla de los mismos, para aumentar las propiedades reológicas de dicha mezcla (A) y/o para modificar el rendimiento de carbono del azúcar durante la pirólisis, y/o fomentar/facilitar (catalizar) los procedimientos de grafitización de los compuestos a base de carbono, tales como hidratos de carbono.

Dichos aditivos pueden usarse en una cantidad total comprendida entre el 0,1% y el 10% con relación al peso de la pasta final, preferiblemente entre el 1% y el 8%.

Cuando el aditivo es a base de metaloides y metales de transición, su cantidad está comprendida preferiblemente entre el 1% y el 5%, más preferiblemente el 1%.

En una realización particularmente preferida, el hidrato de carbono es sacarosa (azúcar normal), al que se le añade opcionalmente un ácido orgánico, tal como ácido acético y esteárico, o inorgánico tal como ácido bórico o silícico.

5 En otra realización particularmente preferida, el hidrato de carbono es sacarosa disuelta en PEG y a la que se le añade el aditivo de ácido bórico.

10 El material carbonoso (B) usado en la pasta de la presente invención puede ser uno o más materiales carbonosos grafitizables, es decir adecuados para grafitizarse, o uno o más materiales grafiticos, o sus mezclas, preferiblemente un material grafitico.

15 Material grafitizable se refiere en el presente documento a un material que puede generar cristales de grafito tras calentamiento a altas temperaturas, por ejemplo de entre 1500 y 2500°C, y/o por medio de tratamiento electrotérmico. Dicho material grafitizable también puede contener, al menos en parte, cristales de grafito.

Como material grafitizable puede hacerse mención, por ejemplo, de carbono fósil (carbón), coque, coque de petróleo, carbono vegetal y carbonos porosos amorfos (carbono activo).

20 El término "carbón" pretende identificar en el presente documento los diversos tipos de carbono fósil, uno de bajo grado tal como turba y los lignitos.

25 El término "coque" se refiere en el presente documento a un material carbonoso obtenido de la pirólisis de carbonos fósiles subbituminosos de grado intermedio, realizada a temperaturas de aproximadamente 1000°C, en ausencia de oxígeno. Este procedimiento "densifica" la textura del carbono en presencia de los residuos de los minerales, proporcionando al material la consistencia mecánica correcta para su uso en procedimientos metalúrgicos. Si la fuente carbonosa pirolizada deriva de corrientes petroquímicas (arenas bituminosas, asfaltenos, etc.) el producto obtenido a través de pirólisis se define como coque de petróleo.

30 El término carbono vegetal pretende referirse en el presente documento a un material carbonoso frágil, extremadamente ligero y poroso, obtenido esencialmente a través de pirólisis en presencia de oxígeno a temperaturas moderadas (de aproximadamente 700°C,) que permite la formación de carbono amorfo a partir de biomasa vegetal y animales, pastas lignínicas, desechos de carpintería, etc., tras la separación de agua y compuestos volátiles de naturaleza orgánica. En general, éstos son por tanto materiales diferentes del grafito que, con diferentes rendimientos, pueden grafitizarse mediante tratamiento térmico y/o electrotérmico.

35 Como material grafitico, pueden mencionarse la antracita y el grafito.

40 La antracita se refiere en el presente documento a una variedad de carbono que tiene un alto contenido de carbono (90%), asociado con una cantidad relativamente baja de material volátil (2%) y tiene una estructura sustancialmente cristalina.

45 El grafito se refiere en el presente documento a la forma alotrópica de carbono, en la que los átomos se sitúan en los vértices de unidades hexagonales, que se unen para crear planos paralelos que pueden exfoliarse fácilmente. Los cristales de grafito tienen la forma de pequeñas láminas aplanadas con un perfil hexagonal. Como material carbonoso (B), en la pasta de la presente invención puede usarse una mezcla de material carbonoso grafitizable con material grafitizado.

50 En las pastas de la presente invención, también es posible usar, como material carbonoso (B), carbono de calidad para ánodos o cátodos con un contenido de cenizas inferior al 0,3%, que puede grafitizarse a una temperatura inferior a 2700°C y que contiene menos del 0,1% en peso de hierro.

Preferiblemente, el material carbonoso (B) usado en la pasta de la presente invención es grafito y/o antracita calcinados y/o electrocalcinados, más preferiblemente antracita electrocalcinada.

55 La pasta de la presente invención está libre de materiales cerámicos y se endurece cuando se somete a alta temperatura, gracias al procedimiento de grafitizado y/o de cocción del aglutinante, obteniéndose por tanto un electrodo de autosoporte (autosoportado) rígido.

60 La pasta y el aglutinante (A) de la presente invención pueden prepararse con los procedimientos de mezclado conocidos de polvos con líquidos.

65 Más particularmente, en la preparación del aglutinante (A) es preferible mezclar los componentes en una mezcladora mantenida a la temperatura de 60-90°C durante unas cuantas horas hasta que se obtiene una mezcla que es fluida cuando está caliente y semisólida o sólida cuando está fría. Posteriormente, se mezcla dicho aglutinante (A) con el material carbonoso (B), mientras se agita o se mezcla, con el fin de obtener una pasta homogénea según la presente invención,

También es posible mezclar en primer lugar los polvos de grafito, el material carbonoso (B), el azúcar (u otros hidratos de carbono sólidos en forma de polvo) de modo que se obtenga una mezcla pulverulenta homogénea y añadir después a esta mezcla el dispersante y componentes líquidos opcionales (por ejemplo, ácido acético) mientras se agita, obteniendo la pasta de la presente invención.

Después de haberse obtenido la pasta de la presente invención, es posible usarla insertándola en el horno para producción de las ferroaleaciones en lugar de la pasta de electrodo convencional de modo que se obtenga *in situ* un electrodo de tipo Soederberg de autococción.

Las características de composición de la pasta de electrodo de la presente invención se basan en la ausencia total de brea de alquitrán usada en la técnica conocida como aglutinantes, que se encuentra que se clasifica como carcinogénica de categoría 2, con la frase de riesgo para R45 "puede producir cáncer", tóxica y que es la fuente primaria de emisión de HAP en el lugar de trabajo y en las emisiones a la atmósfera.

Se encontró inesperadamente que una pasta para los electrodos tipo Soederberg que comprende también una fase de grafito micronizado o fino conlleva propiedades mejoradas del material final puesto que los datos de la bibliografía sugerían que en pastas de electrodo tipo Soederberg convencionales, o para la formación de electrodos precocidos, el uso de fases de materiales con un tamaño de partícula fino tenía un efecto perjudicial sobre las propiedades del mismo material (A. A. Michi, *et al.* "Alcan Characterization of Pitch Performance for Pitch Binder Evaluation and Process Changes in an Aluminium Smelter", Light Metals 2002, editado por Wolfgang Schneider, TMS, 2002.)

Además el solicitante ha encontrado inesperadamente que las pastas de materiales carbonosos que contienen dichos hidratos de carbono sin reactivos añadidos y en una mezcla con el fino pueden producir electrodos compactos, con contracción limitada, que tienen también propiedades mecánicas y propiedades de conductividad eléctrica/térmica comparables a las proporcionadas por las pastas conocidas y tal como permitir su uso como electrodos para hornos de arco para ferroaleaciones, a diferencia de los que se notifica en la técnica. Remítase a los ejemplos.

Sin desear limitarse a ninguna teoría, puede suponerse que:

- la fase fina minimiza la pérdida de peso que se produce en la descomposición del azúcar a alta temperatura y que por tanto su mezclado con una fase gruesa compuesta por el material carbonoso (B) conlleva una mejora en la estructura y en las propiedades mecánicas del electrodo final que puede obtenerse a partir de dicha pasta;

- dicha fase fina carboniza en una matriz sólida a una mayor temperatura en comparación con las temperaturas de cocción de la pasta con una pérdida de peso consiguiente moderada durante la cocción.

Adicionalmente, puede suponerse que la mezcla (A) que contiene antracita y/o grafito fino, que actúa como aglutinante del material grueso, puede llenar eficazmente los espacios entre las partículas gruesas del material carbonoso (B) que tiene generalmente mayores dimensiones que el fino, rellenándose en una columna y confiriendo mayor compacidad a la pasta. Además se supone que dicha pasta se caracteriza por fases de histéresis térmica, constituidas por el ablandamiento y posterior endurecimiento de menor duración, garantizando durante el procedimiento de producción una conductividad eléctrica similar o mejor en comparación con la técnica anterior.

Las ventajas de la pasta para electrodos según la presente invención son la ausencia total de compuestos de hidrocarburos aromáticos que pueden clasificarse con las frases de riesgo R45 en su forma prístina, y un nivel de emisiones de hidrocarburos aromáticos clasificado con las frases de riesgo R45 durante el proceso Soederberg que es 1000 veces menor que el de la pasta conocida actual. Esta pasta permite que se obtengan electrodos con características de conductividad eléctrica y térmica y resistencia mecánica adecuadas para su uso en hornos para la producción de las ferroaleaciones.

Puesto que en la producción de ferroaleaciones, es fundamental una gestión eficaz del electrodo de autococción que debe considerarse como una parte integral del procedimiento de producción, el uso del material que es el objeto de la presente solicitud de patente es asimismo esencial también para la disminución de las emisiones de HAP en el entorno de trabajo y al entorno exterior.

Más particularmente, el procedimiento de preparación de ferroaleaciones que usa la pasta de la presente invención comprende:

- insertar la pasta en un recipiente adecuado para soportar las condiciones de pirólisis presentes en el horno;

- cargar dicho horno con una carga a base de mineral;

- hacer descender dicho recipiente hacia abajo en la proximidad de la superficie de la carga, alimentando entonces electricidad en forma de un arco eléctrico y fundiendo por consiguiente la carga y endureciendo la pasta de electrodo

en el interior del recipiente.

Tras la reacción de reducción, el electrodo que se forma *in situ* se consume parcialmente y por tanto es necesario añadir pasta adicional en el recipiente con el fin de garantizar la continuidad del procedimiento.

5 La adición de dicha pasta puede constituir un punto crítico dado el estado físico diferente de la pasta y del electrodo cocido que no garantiza en general la continuidad física entre los dos elementos dada también la contracción que la pasta experimenta generalmente durante la cocción: el solicitante ha encontrado que la pasta de la presente invención muestra una contracción comparable con las pastas conocidas y por tanto aceptable para su uso como precursor de los electrodos tipo Soederberg de autococción. Adicionalmente, dicha pasta (A)+(B) puede alcanzar casi inmediatamente la continuidad física con el electrodo ya cocido, a diferencia de lo que sucede con las pastas conocidas. Esto permite evitar posibles roturas del electrodo que requieren la interrupción del procedimiento.

15 Además el solicitante también ha encontrado que el aglutinante (A) usado en la pasta de la presente invención también puede usarse como tal como una pasta para la formación de electrodos de tipo Soederberg de autococción, aunque teniendo mayores contracciones en comparación con la pasta de la presente invención y siendo por tanto difícil de usar en una columna tal como se usa en el estado actual de la técnica.

20 Sin apartarse del alcance de la invención, un experto en la técnica puede realizar a la pasta descrita previamente todos los cambios y las mejoras que le sugieran la experiencia normal y/o la evolución natural de la técnica. Siguen a continuación algunos ejemplos no limitativos que ilustran la presente invención.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar las propiedades del aglutinante (A) de la pasta de electrodo de la presente invención cuando se usa como tal, es decir sin la adición de un material estructurante grueso (B), para obtener electrodos de tipo Soederberg de autococción. Se comparan las pastas preparadas con una pasta tipo Soederberg, conocida comercialmente como pasta de electrodo ELKEM y producida por el mismo, que contiene el 25% de brea y el 75% de antracita electrocalcínada. Esta pasta se denominará a continuación en el presente documento pasta comercial.

35 Las propiedades de este aglutinante (A) se han comparado con las propiedades de la pasta comercial.

Se prepararon aglutinantes (A) con las siguientes características:

| Componente | Verde 1 (%) | Verde 2 (%) | Verde 3 (%) |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Antracita gruesa | - | - | - |
| Grafito fino (0-0,1 mm) | 50 | 50 | 50 |
| Sacarosa | 40 | 40 | 42 |
| Ácido acético | 4 | - | - |
| Ácido bórico | - | 2 | - |
| Ácido esteárico | 2 | - | - |
| H ₂ O | 4 | 8 | 8 |

| Componente | Verde 1 (g) | Verde 2 (g) | Verde 3 (g) |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Antracita gruesa | - | - | - |
| Grafito fino (0-0,1 mm) | 500 | 500 | 500 |
| Sacarosa | 400 | 400 | 420 |
| Ácido acético | 40 | - | - |
| Ácido bórico | - | 20 | - |
| Ácido esteárico | 20 | - | - |
| H ₂ O | 40 | 80 | 80 |

40 En el aglutinante verde 1, se mezclaron la sacarosa, el agua y el ácido acético durante aproximadamente 20 min. y se mantuvieron en la estufa a una temperatura de 80°C durante 10 horas. Se transformó el aglutinante en una mezcla homogénea con viscosidad y consistencia similares a la miel. Posteriormente, se añadieron 500 g de grafito fino y 20 g de ácido esteárico, mezclándolo todo junto durante aproximadamente 30 min.

45 En el aglutinante verde 2, se mezclaron la sacarosa, el agua y el ácido bórico durante aproximadamente 20 min. y se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 10 horas.

ES 2 437 443 T3

Se transformó el aglutinante en una mezcla homogénea con viscosidad y consistencia similares a la miel. Posteriormente, se añadieron 500 g de grafito fino, mezclándolo todo junto durante aproximadamente 30 min.

5 En el aglutinante verde 3, se mezclaron el grafito fino, la sacarosa y el agua y se mezclaron juntos durante aproximadamente 60 min.

Para todos los aglutinantes (verde 1, verde 2 y verde 3) se obtuvo una mezcla homogénea con una consistencia blanda. Se puso cada uno de los aglutinantes obtenidos y la pasta comercial en cantidades de 1 kg cada en un crisol de grafito.

10 Se llevaron los cuatro crisoles hasta 900°C en una atmósfera de nitrógeno en un periodo de tiempo de aproximadamente 10 horas, con una rampa térmica de aproximadamente 90°C/hora. Al alcanzar esta temperatura, se apagó el horno y se dejó enfriar durante 4 horas. Se extrajo y se caracterizó el material formado en esta manera.

15 Se proporcionan las propiedades físicas obtenidas a continuación en el presente documento:

| | Densidad (g/cm ³) | Módulo de rotura por compresión (MPa) | Resistividad eléctrica (μΩ m) | Conductividad térmica (W/ (m*k)) | Pérdida de peso durante la cocción (%) |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| Verde 1 | 1,22 | 18,5 | 60 | 8,2 | 41 |
| Verde 2 | 1,25 | 23,7 | 58 | 7,8 | 39 |
| Verde 3 | 1,1 | 13,1 | 63 | 6,9 | 42 |
| Pasta comercial (comparación) | 1,26 | 12,1 | 77 | 6,5 | 23 |

20 Todos los aglutinantes (A) analizados muestran propiedades mejoradas de resistencia mecánica en comparación con la pasta comercial. El aglutinante verde 2 en particular muestra aproximadamente el doble de resistencia mecánica en comparación con la pasta comercial.

La resistividad eléctrica y conductividad térmica también son mejores en el caso de los aglutinantes verde 1, verde 2 y verde 3 en comparación con la pasta comercial.

25 Los aglutinantes conocidos como verde 1, 2 y 3 representan, en algunos casos, una mejora significativa con relación al estado de la técnica, aunque demuestran una pérdida de peso considerable que también se traduce en una contracción del material.

Ejemplo 2

30 Este ejemplo ilustra las propiedades del material obtenidos mezclando el aglutinante con la fase gruesa según la presente invención para obtener una pasta de electrodo en comparación con pastas que contienen sólo una fase gruesa y pastas que contienen azúcares sólidos.

35
$$\text{Aglutinante} + \text{fase gruesa} = \text{pasta verde}$$

Las siguientes son las cantidades de sustancias usadas para la producción de las pastas verdes.

| Componente | Verde 4 (%) | Verde 5 (%) | Verde 6 (%) (comparación) | Verde 7 (%) (comparación) |
|-------------------------|-------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| Antracita gruesa | 47 | 47 | 67 | 51 |
| Grafito fino (0-0,1 mm) | 20 | 20 | --- | 22 |
| Sacarosa | 25 | 25 | 25 | 27 |
| Ácido bórico | - | 1 | --- | --- |
| H ₂ O | 8 | 7 | 8 | --- |

| Componente | Verde 4 (g) | Verde 5 (g) | Verde 6 (g) (comparación) | Verde 7 (g) (comparación) |
|-------------------------|-------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| Antracita gruesa | 1400 | 1400 | 2010 | 1400 |
| Grafito fino (0-0,1 mm) | 600 | 600 | --- | 600 |
| Sacarosa | 750 | 750 | 750 | 750 |
| Ácido bórico | --- | 30 | --- | --- |
| H ₂ O | 240 | 210 | 240 | --- |

Se mezclaron las sustancias componente del aglutinante (A) durante aproximadamente 40 min. hasta que se obtuvo una pasta homogénea con consistencia plástica y aspecto húmedo, usando el mismo procedimiento ilustrado en el ejemplo 1 con relación a verde 1.

- 5 Entonces se añadió polvo de antracita calcinada (fase gruesa) al aglutinante (A) con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,5 y 20 mm para aproximadamente el 97% mientras se mezclaba hasta que se obtuvo una pasta homogénea: se obtuvieron las cuatro fórmulas indicadas anteriormente (verde 4, verde 5, verde 6 y verde 7).
- 10 Se pusieron las pastas obtenidas (verde 4, verde 5, verde 6 y verde 7) en cuatro crisoles de grafito, se añadieron 3 kg de pasta comercial a un quinto crisol de grafito. Se llevaron los cinco crisoles hasta una temperatura de 900°C en una atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 10 horas, con una rampa térmica de aproximadamente 90°C/hora.
- 15 Al alcanzar esta temperatura se apagó el horno y se dejó enfriar durante 4 horas. Se extrajo y se analizó el material formado en esta manera.

La caracterización física de los materiales proporcionó los siguientes resultados:

| | Densidad (g/cm ³) | Módulo de rotura por compresión (MPa) | Conductividad eléctrica (μΩ m) | Conductividad térmica (W/(m*k)) | Pérdida de peso durante la cocción (%) |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| Propiedades requeridas | >1,20 | >8 | <150 | >5 | <30 |
| Verde 4 | 1,21 | 8,2 | 118 | 6,9 | 28 |
| Verde 5 | 1,22 | 9,1 | 109 | 7,2 | 24,5 |
| Verde 6 (comparación) | 1,15 | 3 | (no puede medirse) | (no puede medirse) | 28 |
| Verde 7 (comparación) | 1,11 | 1,5 | (no puede medirse) | (no puede medirse) | 20 |
| Pasta comercial | 1,26 | 12,1 | 77 | 6,5 | 23 |

- 20 La caracterización facilitada anteriormente muestra que las propiedades obtenidas a partir de las fórmulas de verde 4 y verde 5 que son el objeto de la presente solicitud de patente muestran características adecuadas para su uso en los electrodos tipo Soederberg, mientras que en ausencia de agua (verde 7) o de la fase fina (verde 6), se obtiene un material extremadamente quebradizo con características diferentes de los electrodos convencionales y por tanto no adecuado para su uso como pasta de electrodo.

Ejemplo 3

- 30 Este ejemplo se facilita con el fin de ilustrar el contenido reducido de compuestos que portan frases de riesgo R45 en la pasta de electrodo y el efecto del mismo sobre la reducción de las emisiones de HAP durante la cocción de la misma pasta en condiciones de calentamiento de la pasta de electrodo comparables a las reales.

Se prepararon tres pastas que contenían azúcar diferentes con la siguiente composición:

| Componente | Verde 4a (%) | Verde 5a (%) | Verde 8 (%) |
|-------------------------|--------------|--------------|-------------|
| Antracita gruesa | 47 | 47 | 47 |
| Grafito fino (0-0,1 mm) | 20 | 20 | 20 |
| Sacarosa | 25 | 25 | |
| Melazas | | | 32 |
| Ácido bórico | - | 1 | - |
| H ₂ O | 8 | 7 | 2 |

- 35 Las pastas verde 4a y verde 5a son idénticas tanto en composición como en preparación a las pastas verde 4 y verde 5 (véase el ejemplo 2).

- 40 Se obtuvo la pasta verde 8 sustituyendo la sacarosa por melazas usando el mismo método de preparación de las pastas verde 4 y verde 5 mostradas en el ejemplo 2. Se obtuvieron las melazas mezclando el 80% de azúcar, el 18% de agua y el 2% de ácido bórico, se pusieron en una estufa a 90°C durante 10 horas. El sistema pierde el 12% de su peso (principalmente debido a evaporación del agua) y se convierte en un líquido transparente de color ámbar, muy viscoso, similar a la miel.

Para cada una de las tres fórmulas, se prepararon 40 kg de pasta.

Se insertó cada pasta en un cilindro de hierro cerrado en la base con diámetro interno de 270 mm y altura de aproximadamente 1 m. Cerca de la parte superior del cilindro, se situó un sistema de extracción de humos con el fin de capturar las emisiones que van a analizarse.

Se llevó la pasta en el interior del cilindro hasta la temperatura por medio de una bobina de cobre de aproximadamente 70 mm de alto, definida como inductor, dispuesta alrededor del cilindro y conectada a un sistema de calentamiento por inducción. Se aplicó una potencia de 10 kW al inductor. Se llevó el inductor situado de manera transversal al eje del cilindro desde abajo hacia arriba. Se fijó la velocidad de traslación a 80 mm/hora.

El fin de esta metodología es reproducir las condiciones de la pasta de electrodo durante su transformación en el material de electrodo.

Se repitió el mismo procedimiento usando óvulos de pasta comercial.

Análisis del contenido de HAP en la pasta de electrodo antes de la cocción

Se llevó a cabo un análisis de los HAP contenidos en una pasta convencional para electrodos (pasta comercial) y en las tres pastas (verde 4a, verde 5a y verde 8) según la invención, antes de la cocción, usando el método EPA 3541:1994 + EPA 8310:1986.

| Pasta | HAP (mg/kg) |
|-------------------------------|-------------|
| Verde 4a | <0,01 |
| Verde 5a | <0,01 |
| Verde 8 | <0,01 |
| Pasta comercial (comparación) | 5166 |

Los análisis confirman para la pasta comercial la clasificación de la sustancia como carcinogénica (frases de riesgo R45), siendo el contenido de benzo(a)pireno mayor que el 0,005% en peso, mientras que los electrodos verdes se clasifican como no peligrosos.

Análisis de las emisiones de HAP a la atmósfera durante la cocción/formación del electrodo

Se tomaron muestras de las emisiones procedentes de la extracción añadiendo al recipiente cilíndrico metálico una cantidad de mezcla de 40 kg a su interior y posteriormente se analizaron.

Se analizaron las fases de cocción de los cuatro electrodos distintos conocidos como verde 4a, verde 5a, verde 8 y pasta comercial. En todas las pruebas, se llevaron las mezclas insertadas en el recipiente hasta una temperatura de aproximadamente 400°C y se mantuvieron a esta temperatura durante toda la duración de la prueba, aproximadamente 7 horas, moviendo la fuente de inducción del calor a lo largo de la estructura con el fin de simular las diferentes temperaturas a las que se ve sometido el electrodo a lo largo de su longitud.

Durante el periodo de tiempo de las pruebas, se llevó a cabo una toma de muestra de la emisión producida por la cocción para la investigación de los parámetros de HAP y COV. Se usó el método NIOSH 5506-1998 para los HAP mientras que se usó el método UNI EN n 1364:2002 en una ampolla de carbono activo para determinar los compuestos orgánicos volátiles. La chimenea del horno tiene un diámetro de 190 mm, una velocidad de flujo de 860 - 1100 Nm³/h, una velocidad de 9,1 - 11,1 m/s y una temperatura comprendida entre 16-22°C.

| | Duración de la prueba (h) | Pasta Total (kg) | Flujo másico de HAP g/h | Factor de emisión de HAP (g de IPA/kg de pasta) | Factor de emisión de HAP (mg de IPA/kg de pasta) |
|-------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|---|--|
| VERDE 4a | 7 | 40 | 0,00132 | 0,00023 | 0,23100 |
| VERDE 5a | 7 | 40 | 0,01032 | 0,00181 | 1,80600 |
| VERDE 8 | 7 | 40 | 0,001548 | 0,00027 | 0,27090 |
| Pasta comercial (comparación) | 7 | 40 | 1,488 | 0,26040 | 260,40000 |

Comparando el electrodo de pasta comercial con los electrodos verdes de la presente invención, parece que el factor de emisión de la pasta comercial es 100 veces mayor en comparación con el electrodo verde 5a (peor caso).

Comparando entre sí los diversos electrodos verdes, resulta evidente que los factores de emisión son comparables.

También se remarca que no se encontraron trazas de HAP en el condensado (glicol).

Los valores hallados en la emisión de compuestos orgánicos volátiles son insignificantes para todas las muestras sometidas a prueba (del orden de 1-3 g/h).

5 Ejemplo 4

El fin de este ejemplo es ilustrar las propiedades mecánicas de la pasta de electrodo que es el objeto de la presente invención en condiciones de cocción asimilables al proceso experimentado por la misma pasta durante la autococción en el electrodo tipo Soederberg.

10 El procedimiento usado en el ejemplo 3 para verde 4a, verde 5a y verde 8 transformó la pasta en materiales sólidos y resistentes. Se realizó el mismo procedimiento con pasta comercial que permitió que se obtuviera un material igualmente sólido.

15 Se llevaron los materiales verde 4a, verde 5a, verde 8 y pasta comercial en una atmósfera de nitrógeno hasta 800°C en 10 horas, con una rampa térmica de aproximadamente 80°C/hora.

Al alcanzar esta temperatura se apagó el horno y se dejó enfriar durante 4 horas. Se extrajo y se analizó el material formado en esta manera.

20 Se obtuvieron las siguientes propiedades:

| | Densidad (g/cm ³) | Módulo de rotura por compresión (MPa) |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| Verde 8 | 1,18 | 3,5 |
| Verde 4a | 1,20 | 4,1 |
| Verde 5a | 1,23 | 6,9 |
| Pasta comercial (comparación) | 1,20 | 7,3 |

25 El ejemplo muestra que también en condiciones de alta tensión térmica, el material de electrodo obtenido a partir de la pasta que es el objeto de la presente invención mantiene características muy similares a la pasta de la pasta tipo comercial.

30 Más particularmente, la pasta verde 5a muestra una resistencia mecánica sólo ligeramente menor que la pasta comercial, demostrando que es particularmente adecuada para soportar condiciones de fuente tensión térmica durante su fase de transformación y es por tanto adecuada para un uso industrial como pasta tipo Soederberg en hornos para la producción de ferroaleaciones.

Ejemplo 5

35 Este ejemplo ilustra las propiedades del material obtenido usando PEG en vez de agua para obtener una pasta de electrodo tipo Soederberg según la presente invención.

40 Para este fin, se prepara una pasta que contiene PEG 1500, denominada verde 10, para compararse con la pasta verde 5b igual a la pasta 5a del ejemplo 3 según la invención en la que se ha sustituido el grafito fino por la antracita fina.

Las siguientes son las cantidades de sustancias usadas para la producción de las pastas verde 10 y verde 5b.

| Componente | Verde 10 % | Verde 5b % |
|---------------------------|------------|------------|
| Antracita gruesa | 51 | 47 |
| Antracita fina (0-0,1 mm) | 21 | 20 |
| Sacarosa | 18 | 25 |
| Ácido bórico | 1 | 1 |
| H ₂ O | - | 7 |
| PEG 1500 | 9 | - |

45 Para preparar la pasta verde 10, se mezcla el azúcar con el PEG 1500 y el ácido bórico durante 10 minutos a 70°C.

Se pone todo esto en una estufa a 120°C durante 8 horas, mezclándolo todo de vez en cuando. Tras 8 horas se extrae un líquido bastante viscoso, compuesto por dos fases que no pueden mezclarse (el azúcar parcialmente caramelizado y el PEG).

Se mezcla este líquido con la antracita fina calentada previamente hasta aproximadamente 100°C, mezclándolo todo durante 30 minutos, y obteniendo de ese modo el aglutinante (A) según la invención.

5 Posteriormente se añadió la antracita gruesa usada en el ejemplo 2 que tiene un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,5 y 20 mm para aproximadamente el 97%, al aglutinante (A) obtenido de esta manera mientras se mezclaba hasta que se obtuvo una pasta homogénea.

10 Se obtiene una pasta viscosa que se separa en pequeñas esferas y se deja enfriar. Cuando está frío, el material parece ser sólido y compacto.

Para cada una de las dos fórmulas, se prepararon 40 kg de pasta.

15 Se insertó cada pasta en un cilindro de hierro cerrado en la base con diámetro interno de 270 mm y altura de aproximadamente 1 m. Cerca de la parte superior del cilindro se situó un sistema de extracción de humos con el fin de capturar las emisiones que van a analizarse.

20 Se llevó la pasta en el interior del cilindro hasta la temperatura por medio de una bobina de cobre aproximadamente 70 mm alta, definida como inductor, dispuesta alrededor del cilindro y conectada a un sistema de calentamiento por inducción. Se aplicó una potencia de 10 kW al inductor. Se llevó el inductor situado de manera transversal al eje del cilindro desde abajo hacia arriba. Se fijó la velocidad de traslación a 80 mm/hora.

25 De manera similar al procedimiento seguido en el ejemplo 2 y 4, se llevaron la pasta verde 5b y la pasta verde 10 en una atmósfera de nitrógeno hasta 800°C en 10 horas, con una rampa térmica de aproximadamente 80°C/hora.

Al alcanzar esta temperatura se apagó el horno y se dejó enfriar durante 4 horas. Se extrajo y se analizó el material formado en esta manera.

30 La caracterización física de los materiales proporcionó los siguientes resultados en comparación con las características de la pasta comercial del ejemplo 4:

| | Densidad (g/cm ³) | Módulo de rotura por compresión (MPa) | Conductividad eléctrica (μΩ m) |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Verde 10 | 1,28 | 9,1 | 276 |
| Verde 5b | 1,23 | 6,9 | 288 |
| Pasta comercial (comparación) | 1,20 | 7,3 | 242 |

35 A partir de los datos facilitados anteriormente, se encontró que el uso del PEG 1500 (verde 10) conlleva una mejora en las propiedades mecánicas del electrodo en comparación con las que pueden obtenerse por medio de la fórmula de verde 5a o 5b, demostrando que la pasta verde 10 es particularmente adecuada para soportar condiciones de fuente tensión térmica durante su fase de transformación.

40 Por consiguiente, la pasta verde 10 es particularmente adecuada para un uso industrial como pasta tipo Soederberg en hornos para la producción de ferroaleaciones.

Ejemplo 6

45 Este ejemplo ilustra cómo puede usarse la pasta verde 10 en un horno industrial tipo Soederberg para la producción de ferroaleaciones. Se cargó la pasta obtenida siguiendo la fórmula de verde 10 en un recipiente de electrodo de un horno de arco sumergido tipo Soederberg para la producción de ferrosilicio-manganeso, equipado con electrodos de 800 mm de diámetro. Se cargó un electrodo con la pasta verde 10 mientras que los otros dos funcionaban con electrodos con la tecnología tradicional (pasta comercial).

50 Se adhirió un revestimiento metálico con forma cilíndrica con un diámetro de 800 mm en la base mediante la soldadura de una parte inferior metálica. Se cargaron aproximadamente 4 toneladas de pasta con fórmula de verde 10 en la columna y se llevó el electrodo al régimen de funcionamiento por medio del procedimiento usado de manera convencional para poner en marcha los electrodos tipo Soederberg en hornos de arco sumergido.

55 El electrodo con pasta verde 10 se volvió perfectamente operativo tras aproximadamente 24 horas desde el inicio del procedimiento de ignición. La corriente de electrodo alcanzó la corriente operativa de 39,000 A. En estas condiciones, el electrodo de la invención funciona según los mismos modos que los electrodos convencionales. La temperatura medida en la superficie del electrodo de la invención es de 1050°C.

Durante las operaciones de gestión del electrodo, se observó que la transformación de la pasta verde 10 en el

material de electrodo tiene lugar a menor temperatura en comparación con el tipo tradicional de pasta.

5 Esto conduce a tiempos mucho más cortos para alcanzar la operatividad total del sistema en las fases de puesta en marcha o en el caso en el que tiene que reconstruirse un electrodo. Además durante la fase de operaciones normales, la zona de refuerzo (la zona en la que la pasta se transforma de viscosa a sólida por medio de la cocción) está muy lejos por encima de las placas conductoras de corriente, produciendo una mayor versatilidad en la manipulación del electrodo en situaciones de horno inestable (mezclas de mineral/carbono no optimizadas, aleaciones especiales de ferrosilicio-manganeso con alto punto de fusión) y en condiciones en las que se requieren frecuentes ampliaciones de electrodo (cuando la mezcla de mineral/carbono es tal como para producir altos consumos de electrodo).

Las temperaturas medidas en la superficie de los electrodos durante el funcionamiento son las siguientes:

| | Verde 10 | Pasta comercial |
|--|----------|-----------------|
| Temp. a 40 cm bajo las placas conductoras de corriente | 1050°C | 1100°C |
| Temp. a 1 m bajo las placas | 1150°C | 1150°C |
| Temp. a 1 m en la punta del electrodo | 1250°C | 1200°C |

15 También se tomaron piezas de electrodo del sistema de producción industrial tras operarse el mismo a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 2000°C y se midieron en frío:

| | Densidad (g/cm ³) | Módulo de rotura por compresión (MPa) | Conductividad eléctrica (μΩ m) |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Verde 10 | 1,26 | 13,1 | 72 |
| Pasta comercial (comparación) | 1,27 | 12,3 | 65 |

20 La temperatura operativa del electrodo verde 10 es por tanto igual a la obtenida con la tecnología convencional. Tras 30 días de operaciones continuas, el electrodo no mostró roturas que requiriesen la interrupción de las operaciones.

REIVINDICACIONES

1. Pasta de electrodo del tipo no metálico para obtener electrodos de tipo Soederberg de autococción que no son fuente de reacciones de carborreducción para la producción electrotérmica en hornos de arco sumergido de ferroaleaciones, que comprende
- 5 (A) el 10-90% en peso, con respecto al peso de la pasta, de una mezcla formada por
- 10 - antracita y/o grafito pulverulento fino que tiene un tamaño de partícula menor que 0,2 mm para al menos el 95%,
- al menos un hidrato de carbono mezclado con un disolvente y/o dispersante para dicho hidrato de carbono,
- 15 - aditivos opcionales
- en una mezcla con
- 20 (B) el 90-10% en peso, con respecto al peso de la pasta, de un material no metálico carbonoso grafitico que no contiene metal y/u óxidos metálicos, constituido esencialmente por carbono, en forma de polvo que tiene un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm, siempre que cuando estén presentes los aditivos en (A) sean uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en
- 25 - aditivos inorgánicos,
- aditivos organometálicos a base de P, B, Si;
- estearina;
- 30 - ácidos grasos saturados, monoinsaturados o poliinsaturados;
- ácidos orgánicos; o
- 35 - una mezcla de dichos compuestos,
- estando dichos aditivos en una cantidad total comprendida entre el 0,1% y el 10% en peso con respecto al peso total de la pasta y en cantidades comprendidas entre el 1% y el 5% cuando el aditivo es a base de metaloides y metales de transición.
- 40 2. Pasta según la reivindicación 1, en la que el disolvente y/o dispersante para dicho hidrato de carbono es agua y/o polietilenglicol (PEG).
3. Pasta según la reivindicación 1 ó 2, en la que en la mezcla (A) la concentración del polvo fino está comprendida entre el 60% y el 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla (A), la concentración del hidrato de carbono está comprendida entre el 30% y el 50%, la concentración de agua y/o del PEG está comprendida entre el 5% y el 20%.
- 45 4. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de material carbonoso (B) está comprendida entre el 60-40% en peso con respecto al peso de la pasta, la del hidrato de carbono está comprendida entre el 10 y el 30%, la concentración del polvo fino está comprendida entre el 5 y el 25%, siendo agua y/o el PEG y aditivos opcionales la parte restante hasta el 100%.
- 50 5. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los aditivos inorgánicos y/o aditivos organometálicos a base de P, B, Si añadidos al hidrato de carbono de la mezcla (A) se seleccionan de ácido bórico, ácido silícico, ácido fosfórico o fosfato de amonio; los ácidos orgánicos se seleccionan de ácido acético, ácido esteárico, ácido propiónico, ácido cítrico o una mezcla de dichos compuestos, estando dichos aditivos en una cantidad total comprendida entre el 1% y el 8% en peso con respecto al peso total de la pasta.
- 55 6. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el hidrato de carbono es sacarosa o un hidrato de carbono que contiene una o más moléculas de fructosa.
- 60 7. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material carbonoso grafitico (B) se selecciona de antracita, grafito.
- 65 8. Procedimiento para preparar una pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, que

comprende:

- 5
- mezclar a 60-90°C, mientras se agita, hidratos de carbono, agua y/o PEG, polvo fino de grafito y/o antracita y aditivos opcionales según las reivindicaciones 1 a 7 hasta que se obtiene una mezcla fluida cuando está caliente y semisólida o sólida cuando está fría, obteniéndose por tanto dicha mezcla (A);
 - añadir dicha mezcla (A) a dicho material carbonoso grafitico (B), mientras se agita o se amasa, hasta obtener una pasta homogénea.
- 10 9. Procedimiento para preparar ferroaleaciones en un horno de resistencia con arco sumergido que comprende:
- 15
- llenar un recipiente con la pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, hasta un nivel prefijado;
 - cargar dicho horno con una carga mineral;
 - hacer descender dicho recipiente hacia abajo en la proximidad de la superficie de la carga y alimentar electricidad en forma de un arco eléctrico tal como para fundir la carga y endurecer la pasta de electrodo en el interior del recipiente;
 - añadir pasta adicional en el recipiente hasta lograr el nivel inicial de dicha pasta.
- 20
- 25 10. Electrodo de tipo Soederberg de autococción, que puede obtenerse a partir de la pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en un procedimiento electrotérmico según la reivindicación 9.
- 30 11. Uso de la pasta o mezcla (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en procedimientos electrotérmicos para producir materiales metálicos, preferiblemente ferroaleaciones.
- 35 12. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en la que la antracita y/o el grafito pulverulento fino de (A) tiene un tamaño de partícula menor que 0,1 mm, preferiblemente en forma micronizada.
- 40 13. Pasta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en la que el polvo de (B) tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 20 mm.
14. Pasta según la reivindicación 7, en la que se calcina la antracita, el grafito de (B).
15. Pasta según la reivindicación 14, en la que (B) es antracita electrocalcificada.