

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 580**

51 Int. Cl.:

**H05B 7/09**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2017 PCT/EP2017/057507**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17167859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2017 E 17727791 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3272187**

54 Título: **Composición para electrodos**

30 Prioridad:

**31.03.2016 EP 16163213**

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

**21.12.2018**

73 Titular/es:

**RHEINFELDEN CARBON GMBH & CO. KG**

**(100.0%)**

**Bukheinstrasse 2**

**79618 Rheinfelden, DE**

72 Inventor/es:

**FRANKE, ALOIS J.;**

**BECKER, ROBERT y**

**LEYE, JOHANN**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

**ES 2 694 580 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

Composición para electrodos

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una composición autocalcinante para electrodos aglutinada con bitumen para electrodos de Söderberg de un horno de arco eléctrico y un electrodo cocido producido a partir de la composición autocalcinante para electrodos.

10

**Estado de la técnica**

La tecnología de los electrodos de Söderberg se remonta a comienzos del siglo XX. Principalmente se emplea esta tecnología de electrodos en el campo de la electrólisis en fusión de aluminio y como electrodo de Söderberg en el horno de arco eléctrico, por ejemplo en el horno de arco sumergido.

15

Por la expresión electrodo de Söderberg se ha de entender electrodos de autococción o autocalcinación con el siguiente principio técnico: una composición para electrodos (sólida a temperatura ambiente) que comprende soportes de carbono, tales como antracita, coque de petróleo, grafito y un aglutinante de brea de alquitrán de hulla se funde por el calor del proceso a 120-200 °C y forma una masa de líquida a pastosa, que rellena la cubierta de chapa y todos los espacios huecos de las chapas de conducción. A partir de aproximadamente 500 °C, la composición para electrodos pasa al estado sólido y su valor de resistencia eléctrica disminuye. El coque formado a partir del agente aglutinante está presente en forma amorfa. A temperaturas de más de 1800 °C comienza la grafitización de todo el electrodo.

20

25

El electrodo de Söderberg para hornos de arco sumergido comprende una cubierta de chapa, estando dispuestas en el lado interior de la cubierta de chapa nervaduras (las denominadas chapas de conducción). La cubierta de chapa se llena de forma continua con composición para electrodos, por ejemplo en forma de briquetas o en forma de bloques o cilindros. Para prolongar el electrodo durante el funcionamiento se sueldan otras cubiertas de chapa. En el caso del electrodo de Söderberg para hornos de arco sumergido para la producción de metales de silicio se trata de una forma especial del electrodo de Söderberg sin chapas de conducción, en la que en el interior de la composición para electrodos se conduce un electrodo de grafito, los denominados electrodos ELSA o compuestos. El aporte de energía que hace que se produzca a partir de la composición para electrodos el electrodo cocido y eléctricamente conductivo resulta, por un lado, a partir del calor del proceso del horno y, por otro lado, a partir del paso de corriente que se introduce a través de las mordazas de contacto en el electrodo.

30

35

En casi todas las composiciones para electrodos disponibles en el mercado para electrodos de Söderberg para hornos de arco eléctrico se usa brea de alquitrán de hulla como agente aglutinante, ya que el mismo presenta un gran residuo de coque con excelentes propiedades de coque aglutinante. La brea de alquitrán de hulla, a pesar de sus elevados contenidos en hidrocarburos aromáticos policíclicos potencialmente perjudiciales para la salud, se ha generalizado. Hasta la fecha han fracasado todos los intentos de usar agentes aglutinantes no venenosos.

40

Con el trasfondo de sustituir la brea de alquitrán de hulla como agente aglutinante, a mediados de los años 80 se examinó más detalladamente el empleo de bitumen en el campo de los ánodos de autocalcinación para la electrólisis en fusión de aluminio. A diferencia de la brea de alquitrán de hulla, el bitumen contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos solo en una concentración extraordinariamente menor, no perjudicial para la salud. Para esto se propone en el documento EP01 55230A1 una composición para electrodos para electrodos de autocalcinación que, aparte de los constituyentes habituales antracita, grafito, coque de petróleo y coque de brea, como agente aglutinante prevé necesariamente una mezcla del 70-90 % en peso de bitumen duro y el 10-30 % de bitumen blando. En el documento EP0155230A1 se señala expresamente que ni el bitumen blando ni el bitumen duro en solitario son adecuados como agente aglutinante para la masa de carbono. El uso únicamente de bitumen duro y bitumen blando se valoró como inapropiado.

45

50

Por bitumen duro se ha de entender un bitumen con un punto de reblandecimiento según anillo y bola de aproximadamente 80-110 °C, por bitumen blando uno de aproximadamente 40-65 °C, no encontrándose la densidad de las dos variedades de bitumen por encima de 1,1 g/cm<sup>3</sup> (a 25 °C). Como se menciona en el documento EP0155230A1, el bitumen, a causa de su reducido residuo de coque de aproximadamente el 38 % en peso, a diferencia de la brea de alquitrán de hulla, que presenta aproximadamente el 50-60 % en peso, en realidad se considera un agente aglutinante inadecuado para electrodos de autocalcinación. Aparte del reducido residuo de coque, el bitumen, en comparación con la brea de alquitrán de hulla, dispone de una proporción elevada de constituyentes volátiles. En la electrólisis en fusión de aluminio se disuelve óxido de aluminio en criolita fundida y se hace reaccionar a temperaturas de alrededor de 960 °C en una celda de electrólisis hasta dar aluminio metálico. La electrólisis se lleva a cabo en cubetas de acero con revestimiento de carbono, cuyo fondo representa al mismo tiempo el cátodo. En la cubeta se encuentran el electrolito y el aluminio fundido. Con el empleo de los ánodos de autocalcinación o autococción se suministra corriente a través de barras de corriente verticales u horizontales. El ánodo se sumerge en el electrolito. A la temperatura de proceso mencionada escapan los constituyentes volátiles,

55

60

65

5 en particular los del agente aglutinante empleado. El ánodo cocido se caracteriza por tanto por un cuerpo de carbono poroso, que se sumerge en el baño de electrólisis. En la práctica se ha podido constatar que el ánodo se llena por succión con electrolito líquido y por ello se cierra de forma estanca a gas. El escape obligado de los constituyentes volátiles por la masa fundida aumenta adicionalmente la porosidad. Los ánodos se convirtieron en mecánicamente inestables y se cayeron de las barras de corriente. No se siguieron observando los intentos de sustituir la brea de alquitrán de hulla como aglutinante en ánodos de Söderberg.

### Representación de la invención

10 El objetivo de la presente invención es desarrollar una composición autocalcinante para electrodos para el horno de arco eléctrico que no presente las desventajas de las composiciones autocalcinantes para electrodos conocidas.

De acuerdo con la invención se resuelve el objetivo mediante una composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la reivindicación 1 así como mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.

15 Además, en la reivindicación 12 se reivindica un electrodo cocido producido a partir de la composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la invención.

20 Si en lo sucesivo se habla de composición para electrodos para electrodos de Söderberg, esto comprende electrodos de Söderberg con y sin núcleo de grafito.

Por "composición para electrodos" se entiende la masa de agente aglutinante y componentes de carbono y aditivos opcionales que al final del proceso de mezcla y amasado se conformaron o vertieron o cortaron hasta dar una forma adecuada para la aplicación prevista de diferente tamaño, por ejemplo briquetas y cilindros.

25 Por electrodo cocido se ha de entender el electrodo en el estado ya sólido, que se produce a partir de la denominada de cocción y en zonas por debajo de esta zona de cocción. Este estado sólido se presenta cuando la composición para electrodos originalmente sólida presente en un material de partida dosificable (briquetas y cilindros) se transforma en primer lugar en una masa pastosa y, a continuación, en un electrodo sólido, es decir, cocido.

30 Por el término "bitumen" usado en el presente documento se ha de entender una mezcla poco volátil obtenida durante el tratamiento de petróleo crudo de distintas sustancias orgánicas, cuyo comportamiento viscoelástico cambia con la temperatura (véase también por ejemplo Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición corregida, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York y en particular en la norma DIN 55946).

35 El bitumen adecuado para la aplicación de acuerdo con la invención es en exclusiva bitumen duro, que se obtiene mediante destilación instantánea adicional de productos de bitumen blandos y de dureza media y que se caracteriza por la consistencia de dura a dura elástica. A su vez, los bitúmenes blandos y de dureza media se obtienen como residuo de una primera destilación que se ha llevado a cabo a presión atmosférica. Las dos etapas de destilación sucesivas se denominan también destilación de dos pasos.

40 Por la expresión "destilación instantánea" usada para la presente aplicación (denominada también destilación de alto vacío) se entiende la etapa adicional de tratamiento de bitumen blando y de dureza media, que se lleva a cabo con vacío (por ejemplo de 2 a 120 mm Hg) y temperatura elevada (por ejemplo de 310 a 370 °C).

45 Para la presente aplicación se prefiere en particular bitumen duro, que se caracteriza por un elevado contenido en azufre, preferentemente del 5-7 %, y que se obtiene de un petróleo crudo con un alto contenido de azufre unido de forma orgánica.

50 Además, este bitumen duro adecuado para la invención presenta un residuo de coque del 25-45 %.

Los solicitantes han encontrado, sorprendentemente, que las propiedades específicas del bitumen duro obtenido de acuerdo con los anteriores criterios de selección para composiciones autocalcinantes para electrodos y electrodos cocidos a partir de estas composiciones autocalcinantes para electrodos actuaban de forma sinérgica y son un agente aglutinante excelente para hornos de arco eléctrico.

55 A causa de la mayor proporción de constituyentes volátiles en el bitumen duro adecuado para la invención, en comparación con composiciones aglutinadas con brea de alquitrán de hulla convencionales, resulta un electrodo cocido que presenta una porosidad claramente mayor que un electrodo cocido que contiene brea de alquitrán de hulla como aglutinante. Las propiedades mecánicas con respecto a la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión y el módulo elástico tanto estático como dinámico resultan menores que en el caso de los electrodos aglutinados con brea de alquitrán de hulla convencionales. La alta porosidad del electrodo cocido facilita la evacuación de los gases volátiles al espacio de horno del horno de arco eléctrico. Mediante procesos de craqueo en el carbono de electrodo caliente (1000-1500°) se transforma una parte de los constituyentes volátiles en carbono con actividad de aglutinante. El alto contenido en azufre del bitumen duro favorece la reticulación de este carbono aglutinante y mejora la elasticidad del electrodo. La mayor elasticidad compensa la reducción de la resistencia mecánica.

## ES 2 694 580 T3

La grafitización del electrodo que sigue a la cocción se presenta de forma más rápida y ya en una zona justo por debajo de las mordazas de contacto.

5 El bitumen duro adecuado para la presente composición autocalcinante para electrodos (así como el presente procedimiento) se caracteriza preferentemente mediante propiedades adquiridas por la destilación instantánea adicional (favorables para la presente aplicación), tales como temperatura de reblandecimiento, penetración de aguja y/o densidad.

10 Por tanto, es particularmente adecuado bitumen duro con:

(i) una penetración de aguja a 25 °C según la norma DIN EN 1426 de <50 [por 0,1 mm], tal como por ejemplo entre 0 y 35 [por 0,1 mm], en particular de 0 a 20 [por 0,1 mm], preferentemente de 0 a 6 [por 0,1 mm] y/o

15 (ii) un punto de reblandecimiento (anillo y bola) según la norma DIN EN 1427 de al menos 65 °C, por ejemplo de 65 °C a 160 °C, en particular de 80 a 110 °C, preferentemente de 85 a 100 °C; y/o

(iii) una densidad a 25 °C según la norma DIN EN 52004 de 0,5 a 2 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 1,0 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

20 De acuerdo con una forma de realización, el bitumen duro tiene las variedades de penetración 30/45 o 20/30 (de acuerdo con la norma DIN EN 12591) o 10/15 (de acuerdo con la norma DIN EN 13305).

25 Se prefiere en particular bitumen duro que se caracteriza por una combinación de penetración de aguja a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 1426 de entre 0 y 6 [por 0,1 mm] y/o un punto de reblandecimiento (anillo y bola) de acuerdo con la norma DIN EN 1427 de 85 a 100 °C y/o una densidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 52004 de 1,0 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

30 La cantidad del bitumen duro empleado para la producción de la composición para electrodos de acuerdo con la invención asciende como máximo al 35 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, más preferentemente del 20 al 25 % en peso con respecto a la composición para electrodos.

35 De acuerdo con la presente invención se prefieren, por tanto, composiciones autocalcinantes para electrodos de autocalcinación para hornos de arco eléctrico que contienen uno o varios componentes de carbono y un aglutinante, caracterizadas por que el aglutinante es en exclusiva bitumen duro con una penetración de aguja a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 1426 de <50 [por 0,1 mm] y/o un punto de reblandecimiento (anillo y bola) de acuerdo con la norma DIN EN 1427 de al menos 65 °C y/o con una densidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 52004 de 0,5 – 2 g/cm<sup>3</sup> o presentan uno o varios de los intervalos preferentes que se han mencionado anteriormente y por que la composición para electrodos presenta un contenido en PAH (*polyaromatic hydrocarbons*, en español hidrocarburos poliaromáticos o HPA) de <500 ppm.

40 Preferentemente se obtiene el bitumen duro mediante destilación instantánea de variedades de bitumen blando y de dureza media.

45 Para la presente aplicación se prefiere en particular bitumen duro, que se caracteriza por un alto contenido en azufre, preferentemente del 5-7 %, y que se obtiene a partir de un petróleo crudo con un alto contenido de azufre unido de forma orgánica. Aparte del bitumen duro, la composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la invención se ha producido con una mezcla seca compuesta por uno o varios componentes de carbono, preferentemente coque y/o antracita y/o grafito y opcionalmente aditivos, tales como por ejemplo azufre, CaF<sub>2</sub>, CaO y óxidos de metal tales como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

50 Por el término coque se entiende cualquier producto de coque convencional disponible en el mercado, tal como por ejemplo coque de petróleo, acicular y de brea, así como coques metalúrgicos de bajo contenido en cenizas. Se prefiere un coque con una estructura de granulación de  $0 < x \leq 50$ , preferentemente 0,2-25 mm. En una forma de realización particular, el coque está contenido en una cantidad de como máximo el 60 % en peso, con respecto a la composición para electrodos. Más preferentemente, el coque está contenido en una cantidad del 30 al 60 % en peso, preferentemente del 35 al 55 % en peso, con respecto a la composición para electrodos.

60 Por el término antracita se entiende preferentemente antracita calcinada, en particular antracita calcinada eléctricamente o calcinada con gas. En una forma de realización preferente está contenida antracita calcinada con gas en una cantidad de como máximo el 60 % en peso con respecto a la composición para electrodos. Más preferentemente está contenida antracita calcinada con gas en una cantidad del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso con respecto a la composición para electrodos. En otra forma de realización preferente está contenida antracita calcinada eléctricamente en una cantidad de como máximo el 80 % en peso con respecto a la composición para electrodos. Más preferentemente está contenida antracita calcinada eléctricamente en una cantidad del 65 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 75 % en peso con respecto a la composición para electrodos.

5 Por el término grafito se entiende en particular polvo de grafito o grafito que se ha triturado por ejemplo mediante fraccionamiento y molienda. Además, en el término grafito se incluyen grafitos tanto sintéticos como naturales. Los grafitos sintéticos se pueden preparar de forma primaria o también proceder de grafito reciclado. Por grafito reciclado se ha de entender por ejemplo restos de electrodos, que se tratan para la preparación de la composición para electrodos hasta el tamaño de grano deseado.

10 Preferentemente se usa grafito con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  [micrómetros] a 1 mm, preferentemente en el intervalo de 1 a 300  $\mu\text{m}$  [micrómetros], lo más preferentemente en el intervalo de 2 a 20  $\mu\text{m}$  [micrómetros].

Además, el grafito está presente también en forma granulada. Un intervalo preferente de tamaño de partícula de los granos se encuentra entre  $0 < x \leq 50$ , preferentemente entre 0,2 - 25 mm.

15 En una forma de realización preferente está contenido grafito en una cantidad de como máximo el 25 % en peso con respecto a la composición para electrodos. Más preferentemente está contenido grafito en una cantidad del 3 al 12 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso con respecto a la composición para electrodos.

20 Para la producción de la composición para electrodos de acuerdo con la invención, los anteriores componentes pueden presentar distintos tamaños de grano. En una forma de realización preferente, los componentes coque, antracita (calcinada con gas o calcinada eléctricamente) y grafito presentan un tamaño de grano entre  $0 < x \leq 50$ , preferentemente 0,2-25 mm.

Además, este bitumen duro adecuado para la invención presenta un residuo de coque del 25-45 %.

25 En determinadas formas de realización basadas en antracita calcinada con gas, las composiciones autocalcinantes para electrodos de acuerdo con la invención contienen por tanto preferentemente

(i) el 15-30 % en peso, preferentemente el 20-25 % en peso de bitumen duro y

30 (ii) el 10-40 % en peso, preferentemente el 15-35 % en peso de antracita calcinada con gas.

Estas mezclas pueden contener adicionalmente como tercer componente como máximo el 60 % en peso, en particular el 30-60 % en peso, preferentemente el 35-55 % en peso de coque.

35 Como tercer componente alternativo o como cuarto componente, estas composiciones para electrodos pueden contener además también como máximo el 15 % en peso, en particular el 3-12 % en peso, preferentemente el 5-10 % en peso de grafito.

40 En otras formas de realización basadas en antracita calcinada eléctricamente, las composiciones autocalcinantes para electrodos de acuerdo con la invención contienen preferentemente

(i) el 20-35 % en peso, preferentemente el 25-30 % en peso de bitumen duro y

45 (ii) el 65-80 % en peso, preferentemente el 70-75 % en peso de antracita calcinada eléctricamente.

50 Los exámenes de laboratorio han mostrado que las composiciones para electrodos aglutinadas con bitumen después de una calcinación a alrededor de 1000 °C, en comparación con composiciones para electrodos aglutinadas con brea de alquitrán de hulla, presentan peores propiedades mecánicas con respecto a la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión y el módulo elástico tanto estático como dinámico. Asimismo, se ha mostrado que las composiciones para electrodos aglutinadas con bitumen disponen de una mayor resistencia eléctrica y una menor conductividad térmica que las composiciones aglutinadas con brea de alquitrán de hulla. En condiciones de funcionamiento habituales en el horno de arco eléctrico en la transformación de fases de composición para electrodos de pastosa a cocida aparecen tensiones mecánicas correspondientes en el cuerpo de electrodo. En el intervalo de temperaturas entre 500 °C y 1000 °C se produce una contracción del cuerpo de electrodo, mientras que por encima de 1000 °C se puede registrar una dilatación. La composición para electrodos aglutinada con bitumen conduce a un cuerpo de electrodo cocido con una mayor porosidad que, por ejemplo, una composición aglutinada con brea de alquitrán de hulla. Esta mayor porosidad del cuerpo de electrodo se puede aprovechar por ejemplo de forma ventajosa para evacuar gases que se producen durante la transformación de fases de la composición para electrodos y minimizar las tensiones mecánicas que aparecen.

60 Una ventaja asimismo importante radica en que las composiciones para electrodos de acuerdo con la invención a causa del bitumen usado presentan contenidos extremadamente bajos de PAH, en particular <500 ppm, preferentemente <100 ppm y, por tanto, durante el empleo en el horno de arco eléctrico no se generan vapores ni polvos tóxicos.

65 En una forma de realización preferente de la composición para electrodos de acuerdo con la invención, la misma a

causa del bitumen usado (que se obtuvo preferentemente mediante destilación en dos pasos) presenta un contenido de PAH de menor o igual a 10 ppm, más preferentemente menor o igual a 5 ppm, lo más preferentemente menor o igual a 1 ppm.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de composiciones autocalcinantes para electrodos incluye las etapas fraccionamiento, molienda y clasificación de los componentes de carbono previstos, tales como coque, antracita y/o grafito, así como opcionalmente otros aditivos en las cantidades predefinidas hasta dar una mezcla seca que se precalienta a continuación a de 120 a 200 °C, preferentemente a de 160-180 °C y se mezcla. El agente aglutinante bitumen se calienta para la adición a la mezcla seca a al menos 30 °C por encima del punto de reblandecimiento (punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN EN 12591). El procesamiento de la mezcla seca y del aglutinante de bitumen se realiza de forma discontinua o continua en una mezcladora, por ejemplo un tornillo sin fin de mezcla y amasado oscilante atemperado, hasta que se haya alcanzado la homogeneidad deseada. A continuación, la mezcla obtenida se conforma y se enfría, o bien en briquetas o cilindros, bloques.

15 En una determinada forma de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de una composición autocalcinante para electrodos incluye las etapas (i) mezcla de uno o varios componentes de carbono, un agente aglutinante y opcionalmente aditivos, (ii) conformación de la mezcla hasta dar una forma predeterminada, caracterizado por que se usa en exclusiva bitumen duro (de acuerdo con las anteriores formas de realización) como agente aglutinante con una penetración de aguja a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 1426 de 50 [por 0,1 mm] y/o un punto de reblandecimiento (anillo y bola) de acuerdo con la norma DIN EN 1427 de al menos 65 °C y/o con una densidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 52004 de 0,5 a 2 g/cm<sup>3</sup>.

#### Modos de realizar la invención

25 La Figura 1 muestra, muy simplificado, un electrodo de Söderberg de autocalcinación para un horno de arco eléctrico en una representación del corte de acuerdo con el estado de la técnica.

30 En la Figura 1 están representadas las zonas de temperatura de un electrodo de Söderberg de autocalcinación a base de un aglutinante de brea de alquitrán de hulla convencional. La composición para electrodos 1 prensada hasta dar briquetas o cilindros se suministra a una carcasa 3 cilíndrica y está presente en una zona 2, a una temperatura de alrededor de 80 °C, en forma sólida. En el lado exterior de la carcasa se encuentra un suministro de corriente 4. A través de las mordazas de contacto 5 se suministra energía eléctrica a la composición para electrodos. Como fuente de energía adicional sirve la energía térmica emitida por el material de fusión 9. Por el aporte de energía, la composición para electrodos obtiene una consistencia pastosa a aproximadamente 130 °C. En la zona de cocción 6, entre 500 °C y 1000 °C, escapan los constituyentes volátiles y la composición para electrodos pasa a un estado sólido. En la zona 7, entre 1000 °C y 1500 °C, el carbono está presente en forma amorfa. En la zona 8, por encima de 2000 °C, se presenta la grafitización. La composición para electrodos aún no cocida, en el intervalo de temperaturas entre 80 °C y alrededor de 500 °C, es eléctricamente no conductora. El aporte de energía se realiza de forma eléctrica a través de la resistencia eléctrica de la composición para electrodos. A partir de alrededor de 500 °C disminuye la resistencia eléctrica de la composición para electrodos y la misma se convierte en eléctricamente conductora. En la punta de electrodo, el electrodo 8 grafitizado está rodeado por un plasma o arco eléctrico (no visible en la Figura 1).

45 Con aplicación del bitumen adecuado para la invención se consigue la grafitización del electrodo ya por debajo de las mordazas de contacto.

#### Ejemplo 1: "Composición para electrodo antracita (calcínada con gas)"

50 Un primer ejemplo de una composición autocalcinante para electrodos para hornos de arco eléctrico tiene los siguientes componentes: 22 % de bitumen como aglutinante; 28 % de coque en forma de polvo de coque con una fracción de tamaño de grano de  $0 < x \leq 0,21$  mm; 2 % de grafito en forma de polvo de grafito. El polvo de coque y el polvo de grafito presentan una superficie específica según Blaine de 4500-6000 Blaine; el 11 % de una mezcla de antracita calcínada con gas con coque en una relación de mezcla de antracita calcínada con gas: coque = 3:1 con una fracción de grano fino de  $0 < x \leq 0,84$  mm; el 15 % de una mezcla de antracita calcínada con gas con coque en una relación de mezcla de antracita calcínada con gas: coque = 3:1 con una fracción de grano medio de 0,84 - 3,36 mm; el 17 % de una mezcla de antracita calcínada con gas con coque en una relación de mezcla de antracita calcínada con gas: coque = 3:1 con una fracción de grano grueso de 3,36 - 20 mm y el 5 % de grafito con una fracción de grano entre 1 y 25 mm.

60 En la producción de la composición autocalcinante para electrodos, los componentes que se han mencionado anteriormente así como opcionalmente otros aditivos se fraccionan, muelen y clasifican. A continuación, la mezcla seca obtenida se precalienta a de 120 a 200 °C, preferentemente a 160 - 180 °C, de forma particularmente preferente a 175 °C y se mezcla a esta temperatura.

65 El agente aglutinante bitumen se calienta para la adición a la mezcla seca a 65 °C por encima del punto de

reblandecimiento (punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN EN 12591). El procesamiento de la mezcla seca y del aglutinante de bitumen se realiza de forma discontinua o continua en una mezcladora, por ejemplo un tornillo sin fin de mezcla y amasado oscilante atemperado, hasta que se haya alcanzado la homogeneidad deseada. A continuación, la mezcla obtenida se conforma y se enfría, o bien en briquetas o cilindros, bloques.

**Ejemplo 2: “Composición para electrodos coque”**

Un segundo ejemplo de una composición autocalcinante para electrodos para hornos de arco eléctrico tiene los siguientes componentes: 24 % de bitumen como aglutinante; 28 % de coque en forma de polvo de coque con una fracción de tamaño de grano de  $0 < x \leq 0,21$  mm; 3 % de grafito en forma de polvo de grafito. El polvo de coque y el polvo de grafito presentan una superficie específica de acuerdo con Blaine de 4500-6000 Blaine; el 8 % de coque con una fracción de grano fino de  $0 < x \leq 0,84$  mm; el 17 % de coque con una fracción de grano medio de 0,84 - 3,36 mm; el 15 % de antracita calcinada con gas con una fracción de grano grueso de 3,36 - 20 mm; el 5 % de grafito con una fracción de grano de 1-25 mm.

Los componentes que se han enumerado anteriormente se mezclan a una temperatura de mezcla de 175 °C.

En la producción de la composición autocalcinante para electrodos, los componentes que se han mencionado anteriormente así como opcionalmente otros aditivos se fraccionan, muelen y clasifican. A continuación, la mezcla seca obtenida se precalienta a de 120 a 200 °C, preferentemente a 160 - 180°, de forma particularmente preferente a 175 °C y se mezcla a esta temperatura.

El agente aglutinante bitumen se calienta para la adición a la mezcla seca a 65 °C por encima del punto de reblandecimiento (punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN EN 12591). El procesamiento de la mezcla seca y del aglutinante de bitumen se realiza de forma discontinua o continua en una mezcladora, por ejemplo un tornillo sin fin de mezcla y amasado oscilante atemperado, hasta que se haya alcanzado la homogeneidad deseada. A continuación, la mezcla obtenida se conforma y se enfría, o bien en briquetas o cilindros, bloques.

**Ejemplo 3: Composición para electrodos ECA (antracita calcinada eléctricamente)**

Un tercer ejemplo de una composición autocalcinante para electrodos para hornos de arco eléctrico tiene los siguientes componentes: el 26 % de bitumen como aglutinante, el 35 % de antracita calcinada eléctricamente en forma de polvo de antracita con una fracción de tamaño de grano de  $0 < x \leq 0,21$  mm y una superficie específica de acuerdo con Blaine de 4500-6000 Blaine; el 5 % de antracita calcinada eléctricamente con una fracción de grano fino de  $0 < x \leq 0,84$  mm; el 5 % de antracita calcinada eléctricamente con una fracción de grano medio de 0,84 - 3,36 mm y el 29 % de antracita calcinada eléctricamente con una fracción de grano grueso de 3,36 - 20 mm.

Contraposición de parámetros típicos de una composición para electrodos con breas de alquitrán de hulla como agente aglutinante y una composición para electrodos aglutinada con bitumen después de la calcinación a 1000 °C (ensayo de laboratorio) de acuerdo con el anterior segundo ejemplo:

| Propiedades                 | Composición para electrodos (bitumen) | Composición para electrodos (brea) | Unidad            | Norma                    |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Densidad calcinada          | 1,40                                  | 1,49                               | g/cm <sup>3</sup> | ISO 12985-1              |
| Resistencia eléctrica       | 105                                   | 70                                 | μΩm               | DIN 51911                |
| Resistencia a la flexión    | 3                                     | 6                                  | MPa               | ISO 51902                |
| Módulo elástico (estático)  | 0,7                                   | 1,2                                | GPa               | Método de Rheinfelden    |
| Módulo elástico (dinámico)  | 2,9                                   | 6,5                                | GPa               | Método de Rheinfelden    |
| Resistencia a la compresión | 13                                    | 25                                 | MPa               | ISO 18515                |
| Conductividad térmica       | 2,2                                   | 2,6                                | W/mK              | Método de Disco Caliente |
| Contenido en cenizas        | 2,5                                   | 2,5                                | %                 | ISO 8005                 |
| Benzo[a]pireno              | 0,01                                  | 3000                               | ppm               | DIN EN ISO 17993         |
| EPA 16 PAK                  | 0,1                                   | 25000                              | ppm               | DIN EN ISO 17993         |

A continuación, se explican ensayos de la práctica (toma de muestras de un horno de arco eléctrico para la producción de ferrosilicio). En estos ensayos prácticos se empleó una composición para electrodos de acuerdo con el segundo ejemplo explicado anteriormente, para el cual se llevó a cabo también el ensayo de laboratorio.

Con aplicación del bitumen adecuado para la invención resulta un electrodo cocido que muestra los parámetros de material enumerados a continuación. En el caso de las muestras medidas se trata de probetas cilíndricas del electrodo cocido. Las mismas proceden de un horno de arco eléctrico para la producción de ferrosilicio y se extrajeron 20 cm por debajo de las mordazas de contacto. En la siguiente tabla están representados valores de análisis de este electrodo aglutinado por bitumen en comparación con un electrodo aglutinado por breas de alquitrán

de hulla.

| Propiedades                 | Electrodo 1 (bitumen) | Electrodo 2 (brea) | Unidad            | Norma                    |
|-----------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|
| Densidad calcinada          | 1,42                  | 1,59               | g/cm <sup>3</sup> | ISO 12985-1              |
| Resistencia eléctrica       | 35                    | 47                 | μΩm               | DIN 51911                |
| Resistencia a la flexión    | 3,2                   | 7,5                | MPa               | ISO 51902                |
| Módulo de elasticidad       | 2,8                   | 5,8                | GPa               | Método de Rheinfeldern   |
| Resistencia a la compresión | 10                    | 28                 | MPa               | ISO18515                 |
| Conductividad térmica       | 31                    | 16                 | W/mK              | Método de Disco Caliente |

- 5 Las diferencias entre los valores de laboratorio y los valores procedentes del funcionamiento de producción son particularmente significativos en el caso de la resistencia eléctrica y demuestran el buen comportamiento de cocción del electrodo aglutinado con bitumen, la mejora de la capacidad de deformación elástica así como una sencilla grafitización del electrodo.

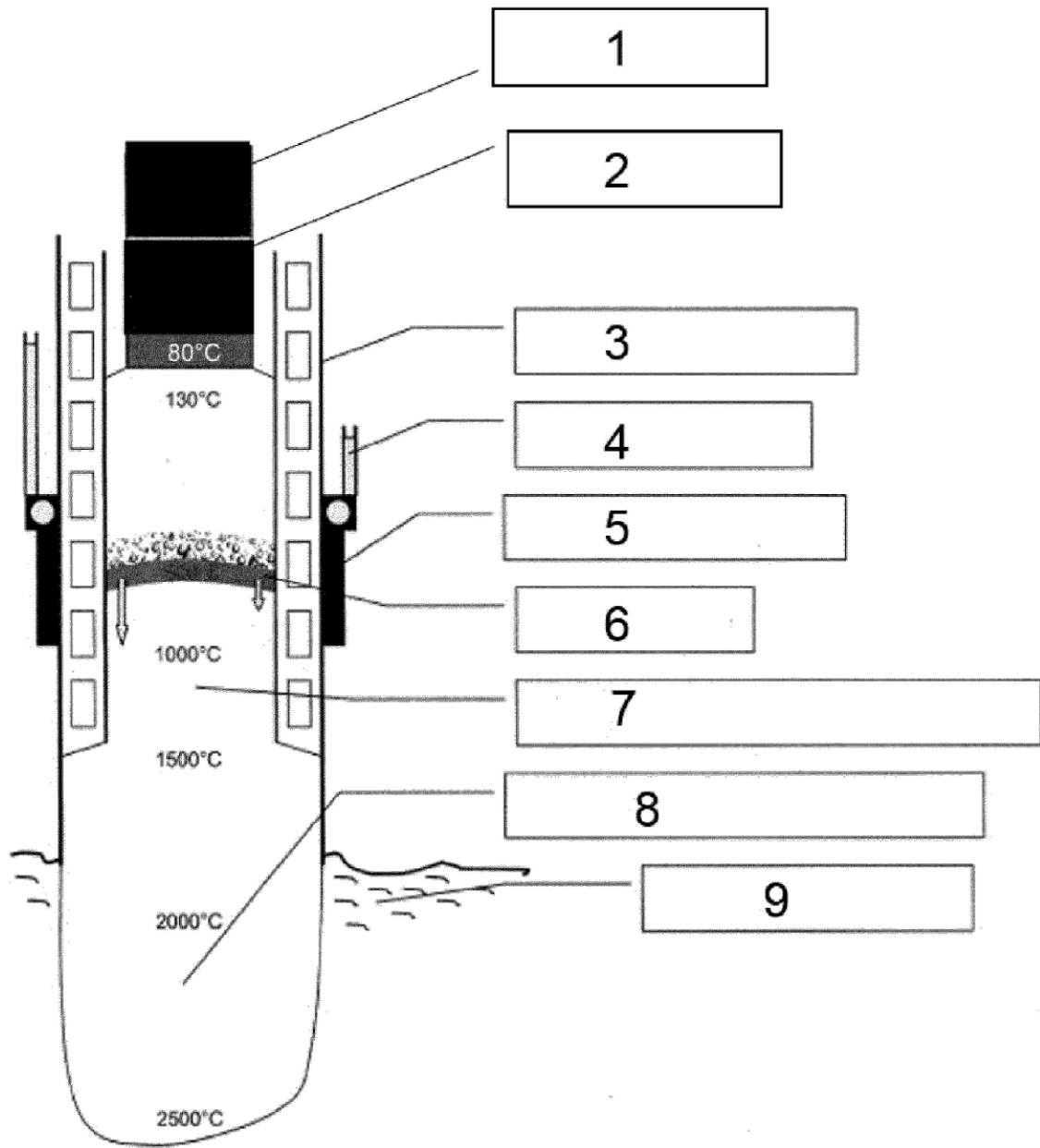


**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición autocalcinante para electrodos para hornos de arco eléctrico, que contiene uno o varios componentes de carbono y un agente aglutinante, **caracterizada por que** el agente aglutinante es en exclusiva bitumen duro con una penetración de aguja a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 1426 de <50 por 0,1 mm y/o un punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN EN 1427 de al menos 65 °C y/o con una densidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 52004 de 0,5 a 2 g/cm<sup>3</sup> y por que la composición para electrodos presenta un contenido de hidrocarburos poliaromáticos o PAH de <500 ppm.
- 10 2. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el bitumen duro se obtiene mediante destilación instantánea de variedades de bitumen blando y de dureza media.
- 15 3. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** el bitumen duro presenta un elevado contenido en azufre, preferentemente un contenido del 5-7 %, y se obtiene a partir de petróleo crudo con un elevado contenido en azufre unido de forma orgánica.
- 20 4. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la composición para electrodos presenta un contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) de menor o igual a 10 ppm.
- 25 5. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la composición para electrodos presenta un contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) de menor o igual a 5 ppm.
- 30 6. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la composición para electrodos presenta un contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) de menor o igual a 1 ppm.
- 35 7. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el bitumen duro está contenido en una cantidad de como máximo el 35 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
- 40 8. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el uno o los varios componentes de carbono están seleccionados de antracita, preferentemente antracita calcinada con gas o calcinada eléctricamente, coque y grafito.
- 45 9. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** antracita (a) está contenida como antracita calcinada con gas en una cantidad de como máximo el 60 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso con respecto a la composición para electrodos o (b) como antracita calcinada eléctricamente en una cantidad de como máximo el 80 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
- 50 10. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** está contenido coque en una cantidad de como máximo el 60 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
- 55 11. Composición autocalcinante para electrodos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** está contenido grafito en una cantidad de como máximo el 15 % en peso, preferentemente del 3 al 12 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
- 60 12. Electrodo cocido obtenido mediante la cocción de una composición para electrodos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 65 13. Procedimiento para la producción de una composición autocalcinante para electrodos que contiene las etapas mezcla de uno o varios componentes de carbono, un agente aglutinante y opcionalmente aditivos, conformación de la mezcla hasta dar una forma predeterminada, **caracterizado por que** se usa en exclusiva bitumen duro como agente aglutinante con una penetración de aguja a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 1426 de 50 por 0,1 mm y/o un punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN EN 1427 de al menos 65 °C y/o con una densidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN 52004 de 0,5 a 2 g/cm<sup>3</sup>.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** se obtiene el bitumen duro mediante destilación instantánea de variedades de bitumen blandas y de dureza media.
15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** el bitumen duro presenta un elevado contenido en azufre, preferentemente un contenido del 5-7 %, y se obtiene a partir de petróleo crudo con un elevado contenido de azufre unido de forma orgánica.

- 5 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado por que** el bitumen duro está contenido en una cantidad de como máximo el 35 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado por que** el uno o los varios componentes de carbono están seleccionados de antracita, preferentemente antracita calcinada con gas o calcinada eléctricamente, coque y grafito.
- 15 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado por que** está contenido coque en una cantidad de como máximo el 60 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso con respecto a la composición para electrodos.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 18, **caracterizado por que** está contenido grafito en una cantidad de como máximo el 25 % en peso, preferentemente del 3 al 12 % en peso con respecto a la composición para electrodos.

**Fig. 1**



Estado de la técnica