

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **79100362.7**

51 Int. Cl.2: **C 25 C 3/06**

22 Anmeldetag: **08.02.79**

30 Priorität: **09.02.78 DE 2805374**

71 Anmelder: **Vereinigte Aluminium-Werke
Aktiengesellschaft, Postfach 2468 Georg-von-
Boeselager-Strasse 25, D-5300 Bonn 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.08.79**
Patentblatt 79/17

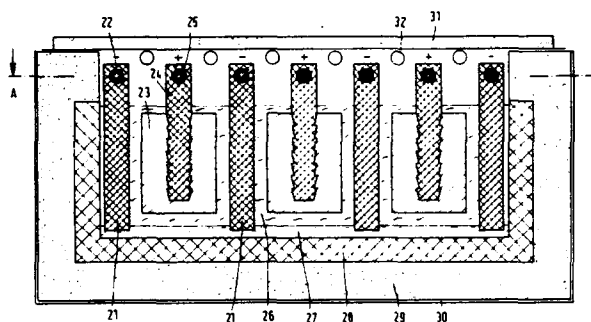
72 Erfinder: **Wilkening, Siegfried, Dr.-Ing., Waldstrasse 17,
D-5305 Alfter-Oedekoven (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE IT NL**

74 Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing., Georg-von-
Boeselager-Strasse 25 Postfach 2468, D-5300
Bonn 1 (DE)**

54 **Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse, wobei als Elektrolyt eine aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogeniden bestehende Schmelze und als Anode ein Gemisch, enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff, verwendet wird.



Verfahren zur Gewinnung von Aluminium
durch Schmelzflußelektrolyse

Es sind im wesentlichen zwei Verfahren zur schmelzfluß-
elektrolytischen Gewinnung von Aluminium bekannt.

Das erste Verfahren beruht auf der Elektrolyse von Alumi-
5 niumoxid, das in geschmolzenem Kryolith bei Temperaturen
von 950-970°C gelöst wird. Außer Kryolith ist bislang kein
anderes Salz gefunden worden, dessen Lösungsvermögen für
Aluminiumoxid ausreicht, um damit unterhalb 1000°C Alu-
minium durch Elektrolyse zu gewinnen. In den technisch be-
10 triebenen Elektrolysezellen schwankt der Aluminiumoxidge-
halt zwischen rd. 2 und 8 Gew.-%. Bei zu niedrigen Alumi-
niumoxidgehalten in der Kryolithschmelze, z.B. unter 1-2 %,
tritt an der Anode der sogenannte Anodeneffekt auf, der
sich in einer mehrfach erhöhten Zellenspannung äußert. Die
15 Anode und Kathode bestehen aus Kohlenstoff. Der aus der
Aluminiumoxidersetzung freiwerdende Sauerstoff setzt sich
mit dem Kohlenstoff der Anode zu Kohlendioxid und Kohlen-
monoxid um. Dabei werden im Falle vorgebrannter Kohlenstoff-
anoden etwa 0,43 bis 0,50 kg Kohlenstoff pro kg erzeugtes
20 Aluminium verbraucht.

Das zweite Verfahren betrifft die Schmelzflußelektrolyse von
Aluminiumchlorid. Da das Aluminiumchlorid bei 183°C subli-
miert und ein schlechter Ionenleiter ist, wird es gewöhnlich
25 in Alkalichloridschmelzen gelöst. Um das Aluminium flüssig
abzuscheiden, wählt man Elektrolysetemperaturen von ca. 700°C.
Als Anoden- und Kathodenmaterial wird hauptsächlich Grafit
verwendet. An der Grafitanode wird gasförmiges Chlor abge-

- 2 -

schieden. Zur Durchführung der Aluminiumchloridelektrolyse sind mehrere Verfahrensvorschläge gemacht worden.

Die Aluminiumchloridelektrolyse ist mit einer Reihe von Schwierigkeiten behaftet. Zunächst bedeutet die Erfassung und Ableitung des an der Anode entwickelten gasförmigen Chlors bei ca. 700°C ein werkstofftechnisches Problem. Der Dampfdruck des in der Salzschnmelze gelösten Aluminiumchlorids ist relativ hoch, so daß bei der Absaugung des Chlorgases auch Aluminiumchlorid in merklichen Mengen aus der Zelle entfernt wird. Mit zunehmender Aluminiumchloridkonzentration in der Schmelze fällt die elektrische Leitfähigkeit ab. Die Zufuhr von Aluminiumchlorid, das gasförmig anfällt, in die Salzschnmelze ist ebenfalls schwierig zu bewerkstelligen. Das Aluminiumchlorid und die Salzschnmelze müssen erfahrungsgemäß frei sein von oxidischen Verunreinigungen, denn infolge der Zersetzung der Oxide wird Kohlenstoff der Grafitanoden verbraucht und damit die Beständigkeit herabgesetzt. Ein besonderer Nachteil ist es jedoch, daß es bisher nicht in einfacher Weise gelungen ist, aus den Aluminiumerzen, z.B. aus Bauxit, durch reduzierende Chlorierung direkt reines Aluminiumchlorid herzustellen. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, zunächst nach dem bekannten Bayer-Prozeß reines Aluminiumoxid zu erzeugen und dieses anschließend mit Chlor und Kohlenstoff bzw. Phosgen zu Aluminiumchlorid und Kohlendioxid umzusetzen.

Der genannte Verfahrensweg führt zwar zu reinem Aluminium, beinhaltet aber eine zusätzliche Verfahrensstufe und ist dementsprechend aufwendiger.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse unter Verwendung eines überwiegend aus Chloriden bestehenden Elektrolyten zu gewinnen. Dabei

- 3 -

sollen nicht nur die für die Aluminiumchloridelektrolyse und Aluminiumoxidelektrolyse beschriebenen Mängel vermieden, sondern außerdem noch auf die Herstellung von Aluminiumchlorid als Ausgangsmaterial verzichtet werden.

5

Es wurde gefunden, daß durch Elektrolyse in einer Schmelze aus Alkalichloriden mit einer Anode, die sich aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff zusammensetzt, Aluminium kathodisch mit relativ guter Stromausbeute erhalten wird, ohne daß
10 dabei an der Anode Chlor oder Aluminiumchlorid freigesetzt werden. Für diesen Elektrolyseprozeß werden vorzugsweise Temperaturen von 700 bis 850°C angewendet. Die Salzschnmelze enthält als Hauptkomponente Natriumchlorid mit Zusätzen von Kaliumchlorid, Lithiumchlorid oder Erdalkalichloriden. Eine
15 Zugabe von 10-40 % Kryolith oder anderen Alkali-, Erdalkali- oder Leichtmetallfluoriden empfiehlt sich, um das Aluminium infolge geringerer Oberflächenspannung gegenüber der Salzschnmelze leichter zum Zusammenfließen zu veranlassen. Ferner ist es sinnvoll, die Elektrolyse mit einem kleinen
20 AlCl_3 -Gehalt von 3-5 % in der Salzschnmelze in Gang zu bringen, weil andernfalls zu Anfang eine primäre Zersetzung von Alkalichlorid erfolgt.

Als Werkstoff für die sowohl am Boden als auch an den Seiten
25 der Elektrolysezelle angeordnete Kathode haben sich Elektrographit und Titandiborid bewährt. Es hängt von der Konstruktion der Elektrolysezelle ab, ob die Seitenwände der Zelle beispielsweise bei der Verwendung von Bipolarelektroden teilweise mit einem keramischen, elektrisch nicht leitenden Erzeugnis
30 wie Magnesit- oder Korundsteinen ausgekleidet werden. Ein bevorzugter Bereich für die anodische Stromdichte sind 0,2-2 Ampere pro cm^2 .

Das überraschende Moment der vorliegenden Erfindung ist, daß
35 die reduzierende Chlorierung des Aluminiumoxids in der Anode und die elektrolytische Zerlegung des gebildeten Aluminium-

chlorids gleichzeitig in stöchiometrischen Verhältnissen ablaufen. Trotz recht geringen Oxidgehalts in der Elektrolytschmelze wurde auch bei einer über das Normalmaß angehobenen anodischen Stromdichte das eingangs erwähnte
5 Phänomen des Anodeneffekts nicht beobachtet.

Im Vergleich zu den beiden bekannten Elektrolyseverfahren, der AlCl_3 -Elektrolyse und der Al_2O_3 -Elektrolyse in Kryolith, lassen sich für das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile aufzeigen: Die Handhabung und der Transport von Chlor
10 und Aluminiumchlorid entfallen. Der Aufwand für die Apparate und Einrichtungen ist deshalb beachtlich kleiner. Chlor ist ein sehr korrosives Gas, insbesondere wenn es bei ca. 700°C in der AlCl_3 -Elektrolysezelle aufgefangen werden muß. Aluminiumchlorid ist hygroskopisch, wird durch Luftfeuchtigkeit
15 hydrolytisch in Hydroxid und Salzsäure gespalten und beansprucht als Sublimat viel Raum. Der Umgang mit Aluminiumchlorid und Chlor erfordert geschlossene, korrosionsbeständige Apparaturen. Daraus resultieren größere Investitions-, Betriebs- und Reparaturkosten.

20 Ferner befindet sich die Konzentration des als Zwischenprodukt auftretenden Aluminiumchlorids in der Salzschmelze auf einem sehr niedrigen Niveau, so daß weder sein Dampfdruck noch seine ungünstige Beeinflussung der Leitfähigkeit der
25 geschmolzenen Salze spürbar werden.

Ähnlich wie bei der Al_2O_3 -Elektrolyse in der Kryolithschmelze wird an der Anode ein Anodengas aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gebildet. Während sich aber die bekannte Al_2O_3 -Elektrolyse in Kryolith bei Badtemperaturen um 950°C abspielt,
30 reichen für die Elektrolyse mit der Al_2O_3 -C-Anode in vorwiegend chloridischer Schmelze Arbeitstemperaturen von maximal 850°C , im Durchschnitt von 750°C aus. Die tieferen Elektrolysetemperaturen vermindern die Wärmeverluste und reduzieren

- den spezifischen Energieverbrauch. Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle wird rohstoffseitig nur mit der kompakten Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Anode als Elektrode versorgt, wobei sie diskontinuierlich in Blockform oder kontinuierlich
- 5 in Strangform zugeführt werden kann. Im Gegensatz dazu muß man in der Elektrolyse mit der Al_2O_3 -haltigen Kryolithschmelze die Al_2O_3 -Konzentration im Elektrolysebad dadurch aufrechterhalten, daß in festgelegten Zeitabständen durch Brechen der Oberflächenkrusten Aluminiumoxid in das Schmel-
- 10 zebad eingetragen wird. Die Bedienung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle beschränkt sich auf das Wechseln der Anoden und das Heraussaugen des abgeschiedenen Aluminiums. Die Verfahrensweise erlaubt, die Elektrolysezelle mit einem einfachen, wenig zu öffnenden Gehäuse einzukapseln.
- 15 Die als Teil der Erfindung zu verwendende Anode aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff warf einige Probleme auf, deren Lösung eine wichtige Aufgabe war.
- 20 Die Anode müßte theoretisch aus 85 % Aluminiumoxid und 15 % Kohlenstoff bestehen, wenn bei der elektrochemischen Reduktion als Reaktionsgas Kohlendioxid gebildet wird. Die Abscheidung von Kohlenmonoxid würde eine Anode mit 74 % Al_2O_3 und 26 % C voraussetzen. Die Entstehung von reinem Kohlen-
- 25 monoxid ist jedoch aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes bei Temperaturen um 750°C nicht möglich, sondern nur ein CO_2 -CO-Gasgemisch mit rd. 80% CO . Theoretisch kann also das Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Verhältnis zwischen den Grenzen 5,66 : 1 und 3,4 : 1 liegen. Die von 100 % abweichende
- 30 Stromausbeute und ein geringfügiger Luftabbrand der Anoden erhöhen den Kohlenstoffverbrauch. Unter praktischen Elektrolysebedingungen entwickelt sich an der Anode ein überwiegend CO_2 enthaltendes Gas. Das Gewichtsverhältnis von Al_2O_3 zu C kann in der Anode in einer Breite von 5 zu 1 bis 3 zu 1
- 35 schwanken, ohne daß sich dadurch gravierende Störungen des

Elektrolyseablaufs bemerkbar machen. Das sich selbst einstellende CO_2/CO -Verhältnis des Anodengases hat einen regulierenden Effekt. In den durchgeführten Versuchen wurde eine brauchbare Zusammensetzung der Anode aus 80 Gew.-% Al_2O_3 und
5 20 Gew.-% C, d.h. ein Gewichtsverhältnis von 4 : 1 angestrebt.

Der Volumenanteil des Kohlenstoffs in der Al_2O_3 -C-Anode ist allerdings höher, weil die wahre Dichte des Kohlenstoffs
10 ca. $2,00 \text{ g/cm}^3$ und die des Aluminiumoxids ca. $3,8 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Daraus errechnet sich für das angegebene Gewichtsverhältnis von 4 : 1 ein Volumenanteil des Kohlenstoffs von 32,2 %.

15 Eine Anode aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff läßt sich zum Beispiel in der Weise herstellen, daß man feinteiliges Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid mit Elektrodenpech mischt, zu einem Körper formt und unter Luftabschluß mit langsamer Aufheizgeschwindigkeit bis etwa 1000°C brennt. Die ge-
20 brannte Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Anode weist einen spezifischen elektrischen Widerstand von etwa $1000 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ auf. Eine Kohlenstoffanode, wie sie für die Al_2O_3 -Elektrolyse in geschmolzenem Kryolith verwendet wird, hat nur einen Widerstand von ca. $60 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$. Die Al_2O_3 -C-Anode ist deshalb für einen
25 langen Stromweg in der Anode nicht geeignet. Um den Spannungsabfall in der Al_2O_3 -C-Anode möglichst niedrig zu halten, ist es für das erfindungsgemäße Verfahren zweckdienlich, die Al_2O_3 -C-Anode mit einem Hilfsleiter aus Elektrografit zu kombinieren. Der elektrische Widerstand der Grafitelektroden
30 liegt bei rd. $10 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ und ist somit sechsmal kleiner als der einer gebrannten Kohlenstoffanode. Das Grafitmaterial kann mit Stromdichten bis zu 10 A/cm^2 beaufschlagt werden. Will man zumindest anodische Stromdichten von 0,6 bis $1,0 \text{ A/cm}^2$ erzielen, wie sie in der Al_2O_3 -Elektrolyse mit Kohlenstoffanode und Kryolithschmelze üblich sind, so genügt es,
35

daß für den Elektrografit ein leitender Querschnitt von etwa einem Fünftel des Querschnitts der Al_2O_3 -C-Anode vorgesehen wird. Die Verbundanode aus dem Al_2O_3 -C-Körper und dem Grafitmaterial kann dann ähnlich wie eine vorgebrannte Kohlenstoffanode belastet werden, ohne eine Überhitzung oder einen ungünstigen Energieverbrauch befürchten zu müssen. Der gut leitende Grafitwerkstoff wird dem Al_2O_3 -C-Körper hauptsächlich parallel geschaltet. Das kann z.B. in der Art geschehen, daß sich der Grafit in Stab- oder Plattenform im Kern des Al_2O_3 -C-Körpers befindet oder den Al_2O_3 -C-Körper außen umfaßt.

Es hat sich nun überraschenderweise herausgestellt, daß der Hilfsleiter aus Elektrografit neben der Al_2O_3 -C-Masse in der Elektrolysezelle nicht verbraucht wird. Der Elektrografit kann deshalb als Trägermaterial für die Al_2O_3 -C-Masse wieder verwendet werden.

Zur Fertigung eines elektrisch leitenden, festen Formkörpers aus Aluminiumoxid und Pech gehört das Brennen in Tiefkammer-Ringöfen, eine Verfahrensstufe mit unbefriedigender Raum-Zeit-Ausbeute. Dieser Produktionsgang ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vermeidbar, wenn man aus dem Aluminiumoxid und geeigneten Teeren oder Pechen eine selbstbackende Söderbergmasse herstellt. Dabei ist es zweckmäßig, das leitfähige Hilfsmaterial aus Grafitenlementen entweder in die Al_2O_3 -Pech-Masse einzubetten oder dieselbe damit zu umgeben. Schreitet der Verbrauch der Anode in der Elektrolysezelle fort, gelangt die Al_2O_3 -Pech-Masse in zunehmend heißere Temperaturzonen, wird allmählich verkocht und mit den Grafitformteilen elektrisch und mechanisch verbunden. Die zur Anode führenden metallischen Stromleiter werden aus Gründen eines niedrigen Kontakt- oder Übergangswiderstandes an die Grafitenlemente angeschlossen. Die metallenen Kontaktstücke

und deren Halterungen sind so konstruiert, daß sie kontinuierlich und automatisch versetzbar sind.

In einer Söderbergmasse aus Aluminiumoxid und Pech ist es
5 auch möglich, anstelle von Elektrografit als Hilfsleiter Aluminium zu verwenden. Zwar schmilzt das Aluminium schon ca. 100°C unterhalb der Elektrolysetemperatur bei rd. 650°C ab, aber zwischen 550 und 650°C ist ein Stromübergang vom Aluminium zur Al_2O_3 -C-Masse möglich.

10 Die in und an der Anode freiwerdenden Gase werden durch Kapselung der Elektrolysezelle vollständig erfaßt, abgesaugt und einer Abgasreinigungsanlage zugeführt. Die nicht ganz vermeidbaren Chlor- und Salzverluste des Schmelzflußelektro-
15 lyten werden dadurch ausgeglichen, daß ein anderswo erschmolzenes Salzgemisch aus Aluminiumchlorid und den entsprechenden Salzkomponenten des eingesetzten Elektrolyten der Zelle nach Bedarf ergänzt wird.

20 Nachdem die Grundzüge des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt wurden, sollen dreinach diesem Prinzip arbeitende Elektrolyseeinheiten beschrieben werden.

Figur 1 zeigt einen Schnitt durch eine Elektrolysezelle mit
25 nur einer auszuwechselnden Verbundanode. In die Kathode 1 aus Elektrografit oder einem anderen Kohlenstoffmaterial sind die Stromschienen 2 aus Stahl eingelassen. Auf dem Boden des Kathodenbeckens 1 befindet sich eine Schicht aus flüssigem Aluminium 3 und darüber die Elektrolytschmelze 4. Die Koh-
30 lenstoffkathode 1 ist von dem wärmeisolierenden Mauerwerk 5 umgeben. Die Stahlwanne 6 bildet den äußeren Rahmen des Elektrolysegefäßes. Die diskontinuierliche Verbundanode 7/8 besteht einerseits aus einer Al_2O_3 -Kohlenstoff-Masse 7 und andererseits aus dem Grafitteil 8. Die in die Salzsammel- 4

- 9 -

eintauchende Anode wird durch die Metallstange 9 gehalten. Die auch als Stromleiter dienende Metallstange 9 ist in das Grafitteil 8 eingeschraubt und oberhalb der Elektrolysezelle an eine Stromschiene angeklemt. Um eine Korrosion der Metallstange innerhalb des Zellenraumes zu vermeiden, ist sie mit einer Schutzhülse 10 umgeben. Die Elektrolysezelle ist mit der Blechhaube 11 abgedeckt. Die Elektrolyseabgase werden durch die Öffnungen 12, an die eine Rohrleitung angeschlossen ist, abgesaugt.

Figur 2 veranschaulicht im Längsschnitt eine mehrkammerige Elektrolysezelle. Das Elektrolyseaggregat enthält eine Reihe von plattenförmigen Grafitkathoden 21, die parallel geschaltet und mittels der eingeschraubten Stromzuführungsbolzen 22 in den rechteckigen Elektrolyseraum eingehängt sind. Zwischen den Kathoden sind die Anoden 23, 24 angeordnet, die sich, wie schon in Figur 1, aus der Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Masse 23 und den Tragplatten 24 aus Grafit zusammensetzen. Auch die Anoden werden von seitlich eingeschraubten Stromzuführungsbolzen 25 getragen und tauchen mit ihrer Al_2O_3 -C-Masse in dem Elektrolyten 26 unter. Am Boden der Elektrolysezelle breitet sich über alle Kammern die Aluminiumschicht 27 aus. Mit dem Aluminium 27 und dem Elektrolyten 26 steht eine Auskleidung aus Kohlenstoffplatten 28 in Berührung. Hinter diesem Auskleidungsmaterial 28 folgt eine keramische Wärmeisolation 29 und anschließend der Stahlbehälter 30. Die Elektrolysezelle ist durch die Deckplatte 31 verschlossen. Es ist nicht dargestellt, daß die Abdeckung Klappen besitzt, durch welche die Anoden 23, 24 ausgetauscht werden können. Das Abgas wird durch die Austrittslöcher 32 abgesaugt.

Die Figur 3 ist ein Horizontalschnitt an der Stelle AB durch die in Figur 2 skizzierte Elektrolysezelle. Zu diesem Schnittbild sei ergänzend bemerkt, daß die Stromzuführungs-

bolzen der Kathoden- und Anodenelemente 22 und 25 in Kontakthalbschalen 33 liegen, die außerhalb des Behälters 30 an die entsprechenden positiven und negativen Strombalken angeschlossen sind. Im übrigen gelten für Figur 3 die in 5 Figur 2 benutzten Kennziffern.

Die Elektrolysezelle gemäß Figur 2 und 3 kann selbstverständlich noch eine beliebig größere Zahl von Kathoden- und Anodenelementen enthalten, als in dem wiedergegebenen 10 Beispiel. Im Betrieb einer solchen Elektrolysezelle wird man darauf achten, daß der Verbrauchszustand der Al_2O_3 -C-Masse 23 bei den Einzelanoden nicht gleich ist. Wenn die Al_2O_3 -C-Masse 23 infolge Elektrolyse auf einer der anodischen Mutterplatten 24 völlig abgetragen ist, wird ein 15 Wechsel gegen ein neues Anodenelement vorgenommen. Während des Anodenwechsels übernehmen die anderen parallelgeschalteten Anodenelemente den Stromfluß. Das produzierte Aluminium wird in bekannter Weise aus den Elektrolysezellen über Rüssel in Unterdrucktiegel gesaugt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es auch, Elektrolysebatterien mit Bipolarelektroden zu betreiben. Figur 4 und 5 zeigen ein Ausführungsbeispiel für eine fünfzellige Elektrolyseatterie. Dabei stellt Figur 4 einen Horizontal- 25 schnitt in Höhe EF der Figur 5 und Figur 5 einen Vertikalschnitt durch CD der Figur 4 dar. Es bezeichnen im einzelnen:

41 = Grafitkathode, 42 = kathodische Strombolzen aus Metall, 43 = Al_2O_3 -C-Masse der Bipolarelektrode, 44 = Anode aus Grafit, 45 = anodische Strombolzen aus Metall, 46 = Bipolarelektroden, 47 = Grafitplatte der Bipolarelektrode, 30 48 = Schmelzflußelektrolyt, 49 = korrosionsbeständiges, elektrisch isolierendes Auskleidungsmaterial, 50 = keramische Wärmeisolation, 51 = Stahlbehälter, 52 = flüssiges Aluminium, 53 = Abdeckung der Elektrolysezelle, 54 = Austrittslöcher 35 für Abgas.

Die Kathode 41, die Anode 44 und die Bipolarelektroden 46 werden, wie aus Figur 4 und 5 erkennbar ist, lose in den Elektrolyseraum in die dafür vorgesehenen Positionen gestellt. Die wenig verschleißende Kathode 41 kann über lange
5 Zeit in der Elektrolysezelle bleiben. Die Bipolarelektroden müssen ausgetauscht werden, wenn die Schichtdicke der Al_2O_3 -C-Masse fast verbraucht ist. Ein vollkommener Verbrauch der auf den Grafitplatten befindlichen Al_2O_3 -C-Masse 43, wie es bei der Zellenkonstruktion nach Figur 2 und 3
10 möglich ist, kann bei den Bipolarelektroden wegen Chlorabscheidung und Zersetzung der Alkalichloride nicht zugelassen werden. Wenn die Al_2O_3 -C-Masse 43 auf der Anode 44 nahezu abgetragen ist und ein Wechsel erfolgen muß, so führt diese Maßnahme zu einer Stromunterbrechung der Elektrolysezelle.
15 Eine Stromunterbrechung läßt sich aber dadurch vermeiden, daß die Anode in mindestens zwei Hälften geteilt ist, die zu unterschiedlichen Zeiten gewechselt werden. Auch für die einzelnen Bipolarelektroden empfiehlt sich eine Teilung und ein zeitlich verschobener Austausch der beiden Hälften. Auf
20 diese Weise kann die Al_2O_3 -C-Masse auf den Bipolarelektroden praktisch restlos aufgebraucht werden.

Die in den Figuren 1 bis 5 beschriebenen Elektrolysezellen sind als Beispiele und Basismodelle zu betrachten, die ohne
25 Änderung des Prinzips mannigfaltige Konstruktionsvarianten erlauben.

Die üblicherweise für die Kathode verwendeten Werkstoffe sind Kohlenstoff, Elektrografit, Titanborid, Zirkonium-
30 borid oder Gemische derselben.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, eine Anode zu verwenden, bei der die Masse aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff nicht mechanisch fest mit dem Anodenteil aus
35 Grafit verbunden ist. Es genügt, wenn die Al_2O_3 -C-Masse mit

dem elektrisch gut leitenden Werkstoff Grafit in elektrischem Kontakt steht. Eine praktische Verwirklichung dieses Prinzips ist in Figur 6 wiedergegeben.

Figur 6 zeigt im Vertikalschnitt eine Elektrolysezelle, die
5 sich von den vorhergehend beschriebenen Elektrolysezellen in den Figuren 1-5 durch den Aufbau der Anode und in der Zufuhr der Al_2O_3 -C-Masse unterscheidet. In der Mitte der Elektrolysezelle ist die Kathode 61 aus Grafit mit dem metallischen Stromleiter 62 angeordnet. Die Anode setzt sich aus drei Grund-
10 elementen zusammen. Der erste Bestandteil der Anode ist eine Grafitplatte 64 mit dem Gewindebolzen 65, über den der Elektrolysestrom zugeführt wird. Vor der Grafitplatte 64 befindet sich die Al_2O_3 -C-Masse in stückiger Form. Die Al_2O_3 -C-Masse wird als Briketts, Pellets, Tabletten oder als sonstiges Gra-
15 nulat chargiert und von einer Platte 66 gehalten. Sie besteht in diesem Beispiel aus Grafit und ist mit Horizontalschlitten versehen. Aber auch andere Werkstoffe, insbesondere Sinterkorund, Zirkoniumoxid und Sintermagnesia sind für die Fertigung der Platte 66 geeignet. Die Platte 66 verkörpert eine
20 Art Diaphragma und hat die Aufgabe zu erfüllen, daß einerseits keine Teilchen der Al_2O_3 -C-Masse aus dem Anodenraum in den Elektrolyten gelangen und andererseits ein ausreichend freier Durchgang für die Elektrolytschmelze 67, die den Elektrolyseraum zwischen Kathode und Anode ausfüllt, vorhanden ist.
25 Deshalb muß die Platte 66 entweder ein offenes Porensystem oder zweckentsprechende Löcher oder Kanäle enthalten. An der Kathode 61 wird das Aluminium flüssig abgeschieden. Es tropft von ihr ab und sammelt sich am Boden der Elektrolysezelle zu dem Bad 68.

30

Die Anode aus den Bestandteilen 63, 64 und 66 sowie der übrige Elektrolyseraum sind eingefaßt in ein korrosionsbeständiges, elektrisch nicht leitendes Mauerwerk 69. Der Wärmeschutz der Elektrolysezelle wird durch die feuerfeste Isolierung 70 ge-
35 währleistet.

Die Chargierung der stückigen Al_2O_3 -C-Masse kann, dem Verbrauch der Elektrolysezelle angepaßt, satzweise oder vollkontinuierlich über einen Trichter erfolgen. Die dreiteilige Anode nach Anspruch 22 läßt sich selbstverständlich
5 anstelle der Verbundanoden 23, 24 in Figur 2 und 3 und 43, 44 in Figur 4 und 5 der mehrzelligen Elektrolyseaggregate einbauen.

Ein Verfahrensschema zur Herstellung des stückigen Aufgabegutes aus Al_2O_3 und Kohlenstoff ist in Figur 7 dargestellt.
10 Die einzelnen Verfahrensschritte sind als Beispiele zu betrachten und durch ähnliche Verfahrenseinheiten ersetzbar. So kann beispielsweise der Kammerschachtofen durch einen Tunnelofen ersetzt werden. Vergleicht man das Fließbild in
15 Figur 7 mit den Vorbereitungsgängen der Roh- und Hilfsstoffe der beiden eingangs erwähnten bekannten Elektrolyseprozesse, so weist das erfindungsgemäße Verfahren bedeutende apparative und energiesparende Vorteile auf.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzfluß-
elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt
5 eine aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogeniden bestehende
Schmelze und als Anode ein Gemisch, enthaltend Aluminium-
oxid und Kohlenstoff, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 der Elektrolyt mehr als 50 % Alkalichloride enthält.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß die Elektrolytschmelze zu mehr als
15 50 % aus Natrium- und/oder Kaliumchlorid besteht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß die Elektrolytschmelze Zusätze von
10-40 % Kryolith, Alkali- und/oder Erdalkalifluoride ent-
20 hält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß die elektrolytische Reduktion bei
Temperaturen von 680-850°C durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß der Elektrolytschmelze Lithiumchlorid
und/oder Erdalkalichloride in Mengen von 2-20 % zugesetzt
werden.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß vor Beginn der Elektrolyse der Alumi-
niumchloridgehalt der Salzschmelze 3-5 % beträgt.

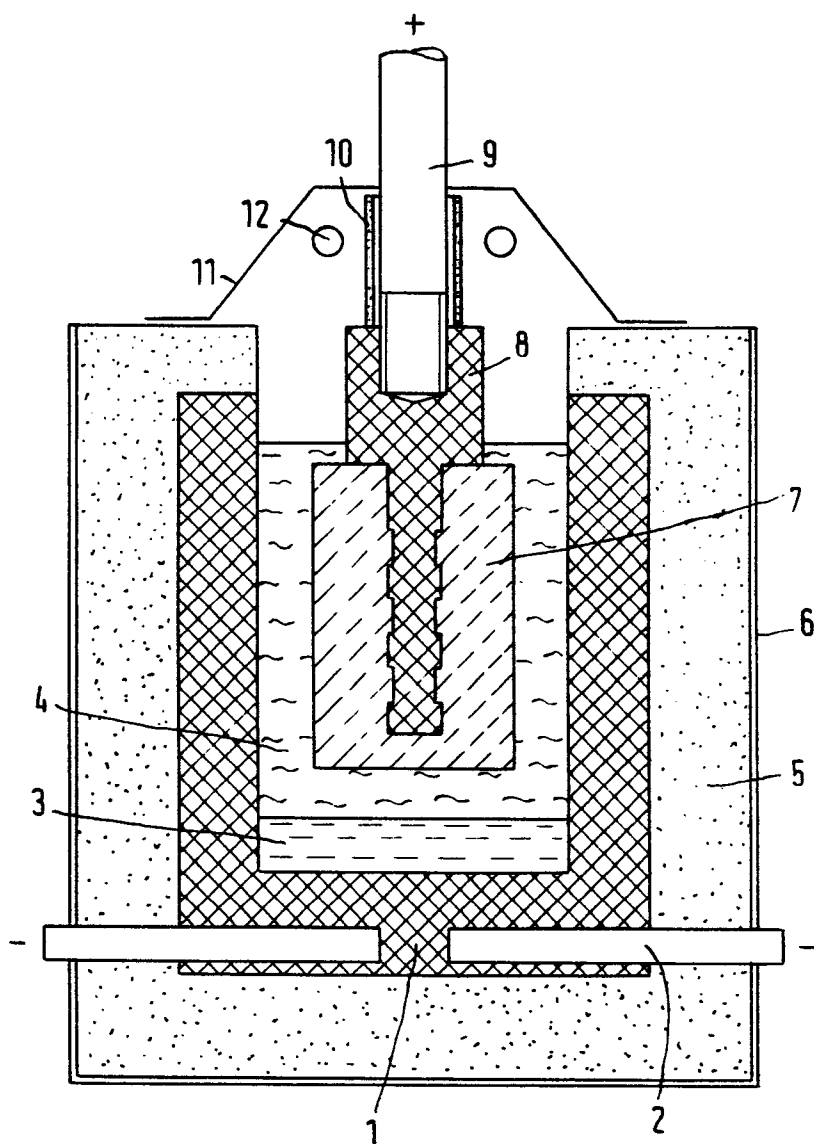
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminium enthaltende Rohstoff während der Elektrolyse durch die Anode zugeführt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminium enthaltende Rohstoff während der Elektrolyse als Granulat oder stückig kontinuierlich durch die Anode zugeführt wird.
- 10 10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle mindestens eine Anode enthält, die aus einem Gemisch, enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff, besteht und die Kathode aus einem gegenüber dem
15 Elektrolyten und flüssigen Aluminium beständigen Material guter Leitfähigkeit besteht.
11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode Elektrographit enthält.
20
12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von reinem Aluminium das Aluminiumoxid der Anode einen Reinheitsgrad von mindestens 98 % aufweist.
25
13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel enthält.
- 30 14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus einem selbstbackenden Gemisch besteht, das Aluminiumoxid, Teer und/oder Pech enthält.

15. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, gekennzeichnet durch ein mit Grafitelementen umgebenes selbstbackendes Gemisch.
- 5 16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle Seitenwände aus keramischem, elektrisch nicht leitendem Material aufweist.
- 10 17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwände aus Magnesit- und/oder Korundsteinen bestehen.
- 15 18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Elektrolysezelle mehrere parallelgeschaltete Sektionen mit Kathoden und Anodenelementen vorhanden sind.
- 20 19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Elektrolysezellen unter Verwendung von Bipolarelektroden in einem gemeinsamen Behälter zu einer Batterie hintereinandergeschaltet sind.
- 25 20. Anode gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 5 bis 3 zu 1.
- 30 21. Verfahren zur Herstellung einer Anode gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß feinteiliges Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid mit Elektrodenpech gemischt, zu einem Körper geformt und unter Luftabschluß mit langsamer Aufheizgeschwindigkeit bis etwa 1000°C gebrannt wird.

22. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus einem Be-
hälter gebildet wird, in dem das Gemisch, enthaltend
Aluminiumoxid und Kohlenstoff, eingebracht ist und
5 die Behälterwand zur Kathode hin eine perforierte Ab-
schirmung (66) aufweist.
23. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Abschirmung (66) aus
10 Grafit, Sinterkorund, Zirkoniumoxid und/oder Sinter-
magnesia besteht.
24. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter, in dem das
15 stückige Gemisch aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff
enthalten ist, in einer mehrkammerigen Elektrolysezelle
oder als Bipolarelektrode in einem mehrzelligen Elek-
trolyseaggregat verwendet wird.

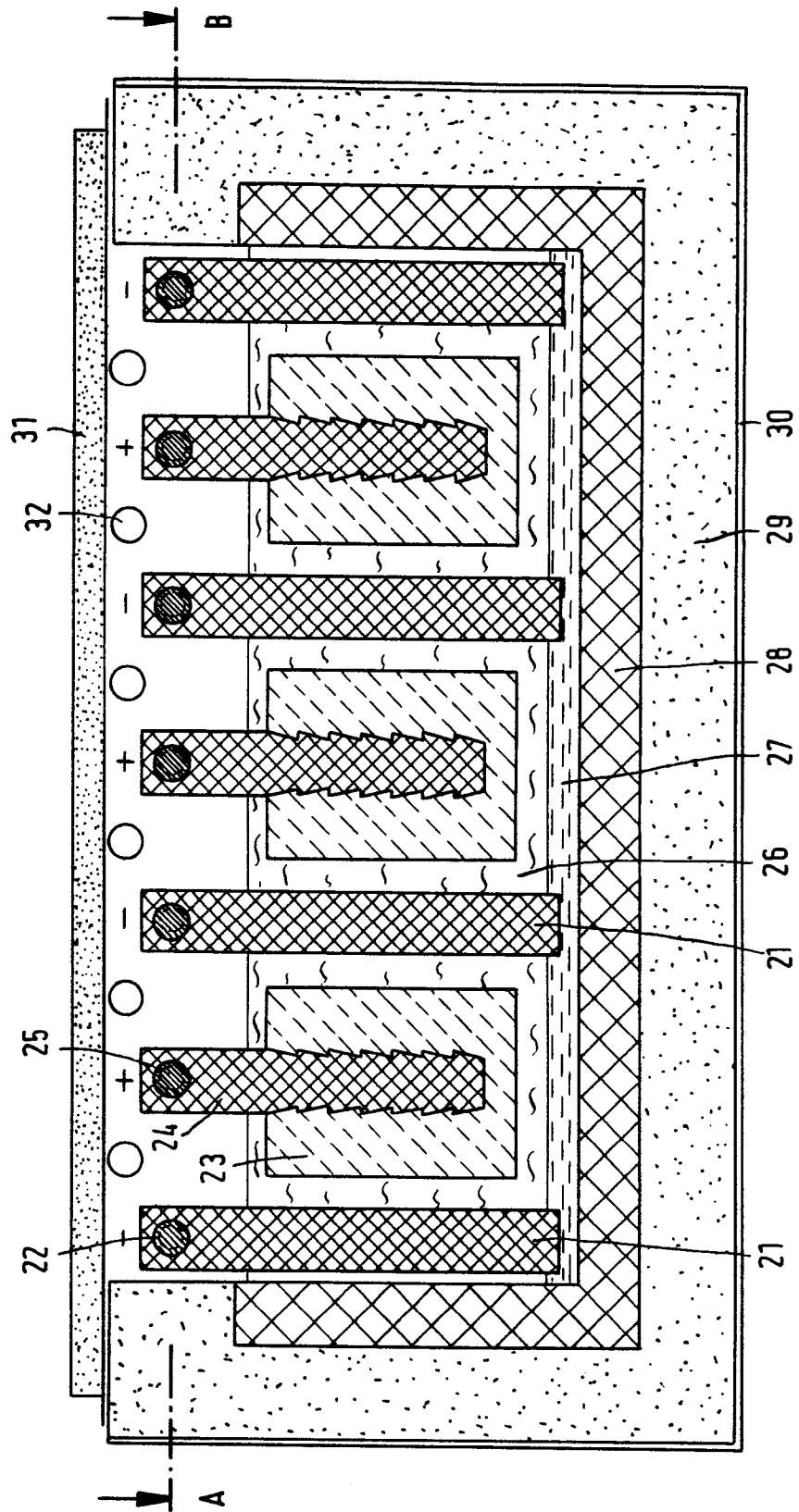
1/4

Fig.1



2/4

Fig.2



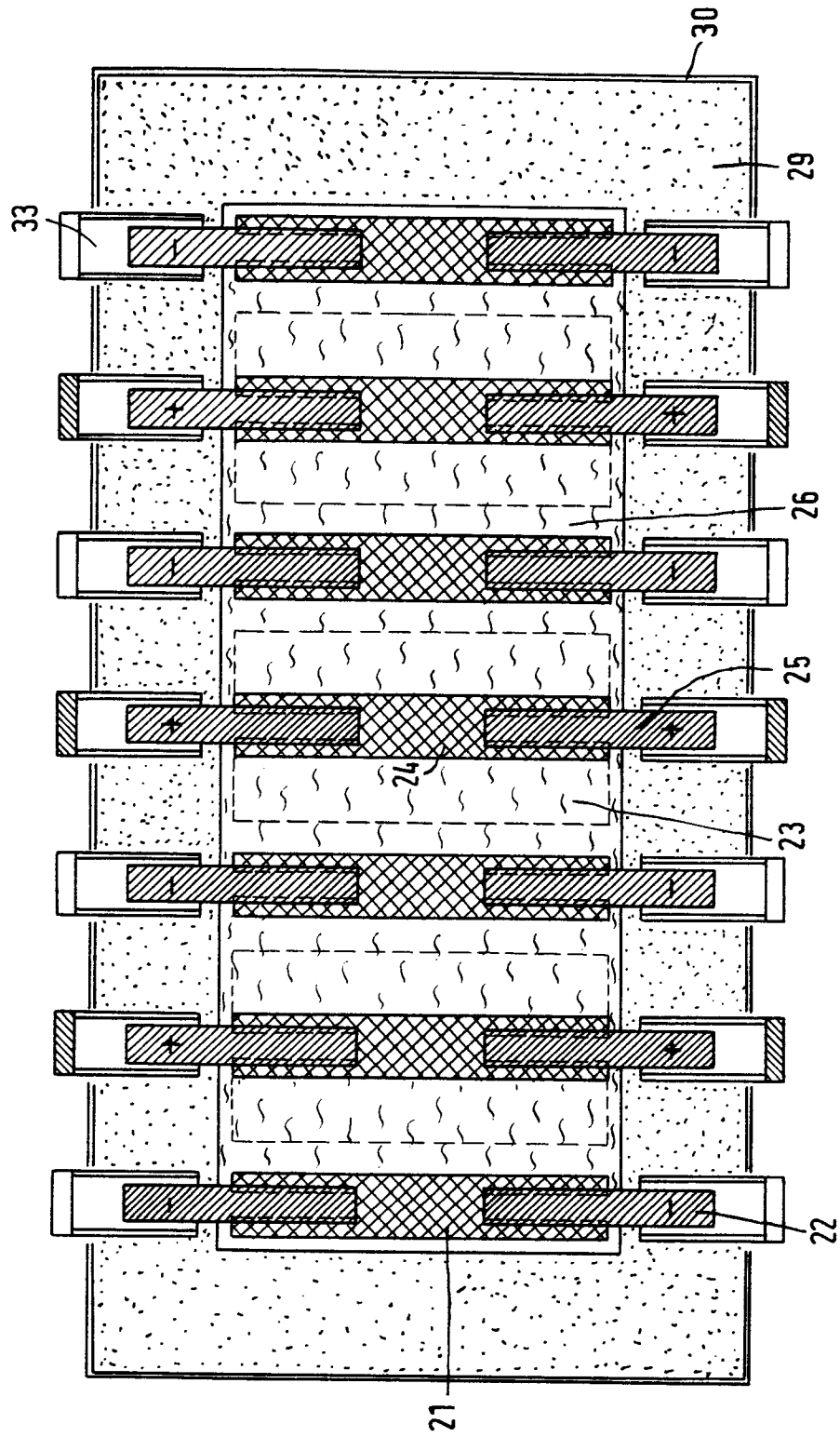
$\frac{3}{4}$ Fig.3
(A-B)

Fig.4

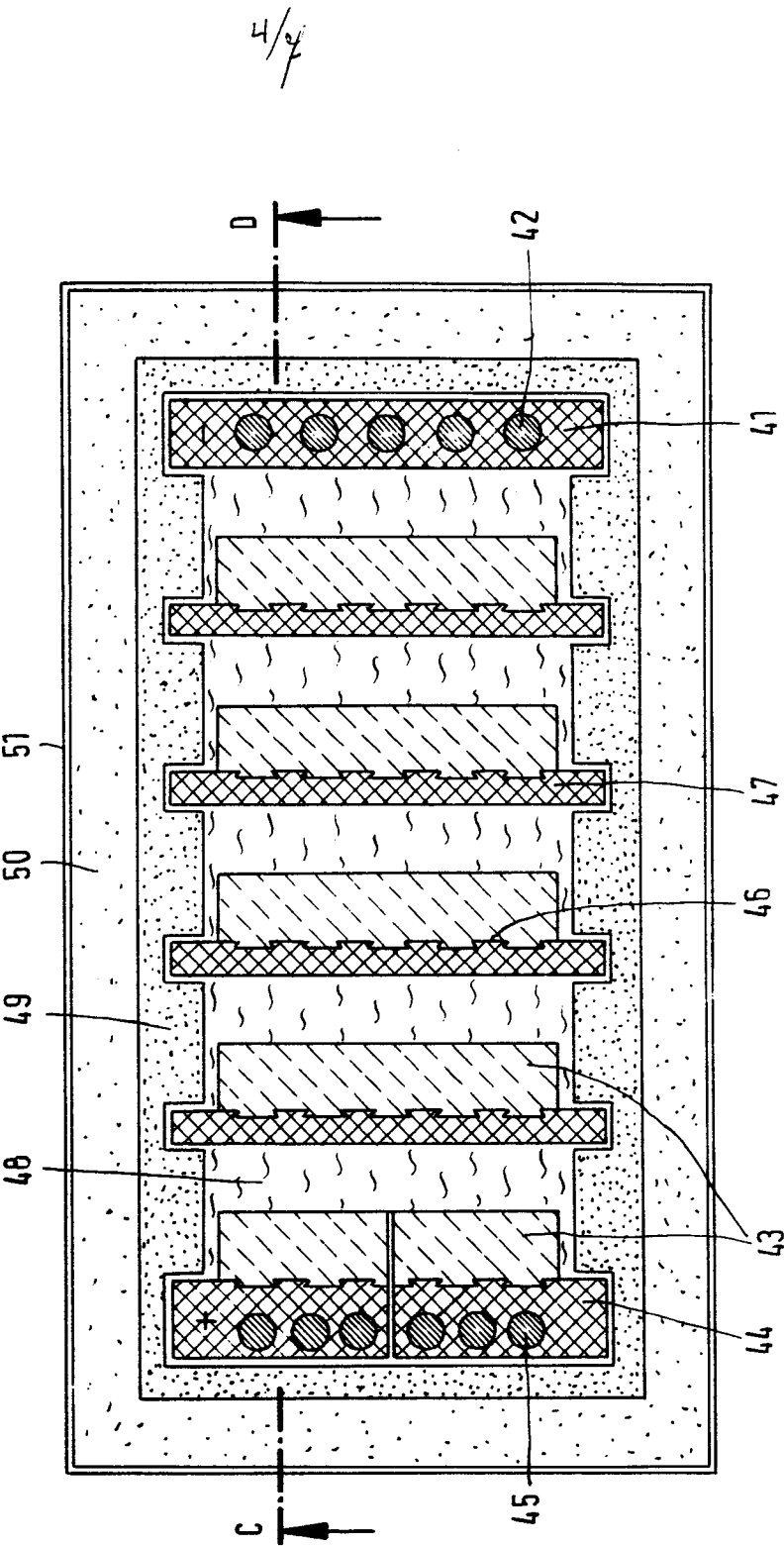
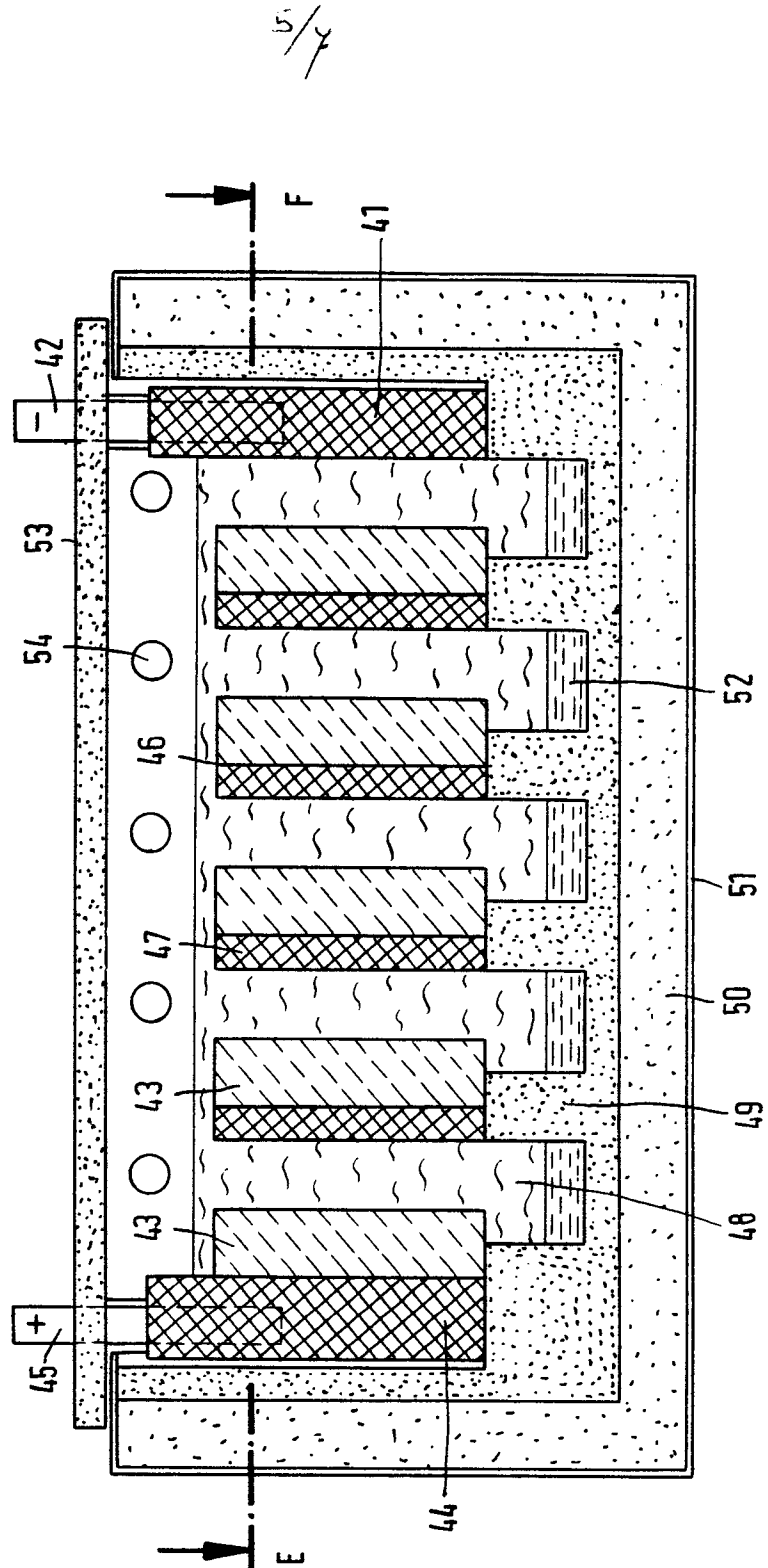
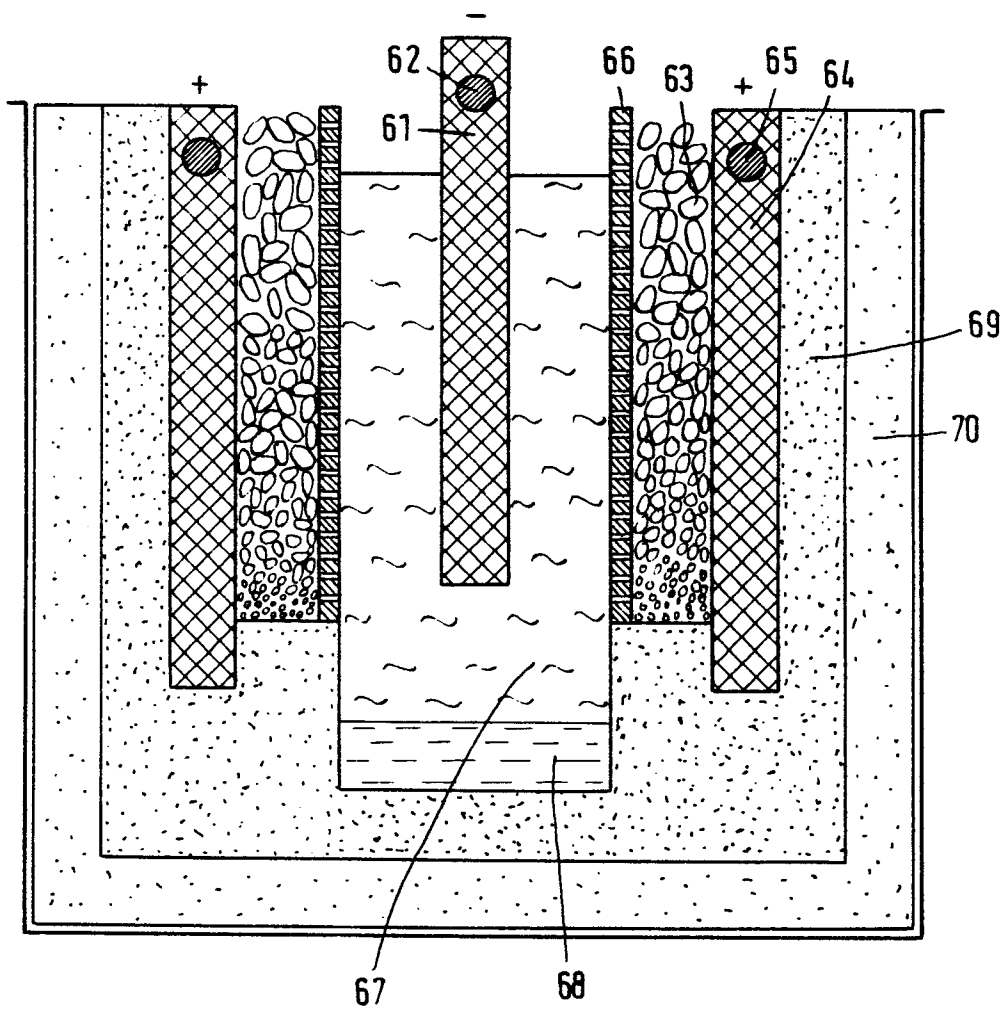


Fig.5
(C-D Fig.4)



6/4

Fig.6



4/f

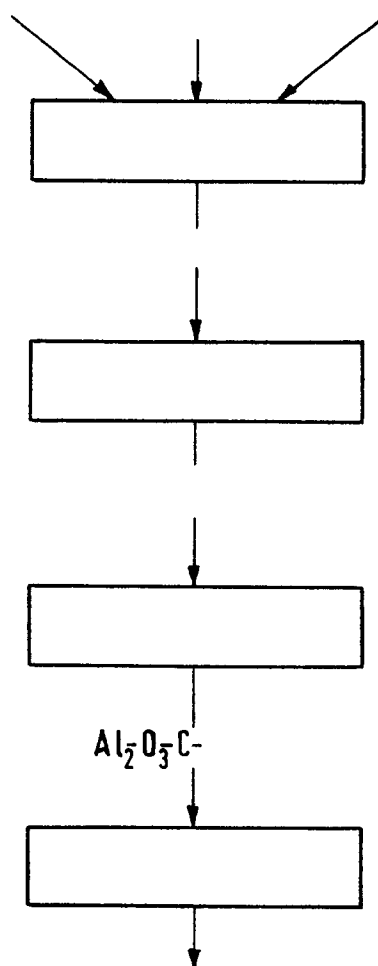


Fig.7

0003598



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0362

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 798 140 (SULLIVAN)</u> -----		C 25 C 3/06
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 C 3/06
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26-04-1979	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP