

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106578.0

51 Int. Cl.³: **C 25 C 3/12**
C 25 C 7/02, C 25 B 11/02

22 Anmeldetag: 27.10.80

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **C. CONRADTY NÜRNBERG GmbH & Co KG**
Grünthal 1-6
D-8505 Röthenbach a.d. Pegnitz(DE)

72 Erfinder: **Koziol, Konrad, Dipl.-Ing.**
Kirchhofstrasse 16
D-8505 Röthenbach a.d. Pegnitz(DE)

72 Erfinder: **Pilbrow, Malcom F., Dr., Dipl.-Chem.**
Claremorris County Mayo
Clare(IE)

72 Erfinder: **Zöllner, geb. Möller, Christine, Dr. Dipl. Chem.**
Händelstrasse 19
D-8501 Schwaig b. Nürnberg(DE)

72 Erfinder: **Zöllner, Dieter H., Dr. Dipl.-Chem.**
Claremorris County Mayo
Clare(IE)

74 Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et al,**
Hoffmann . Eitle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

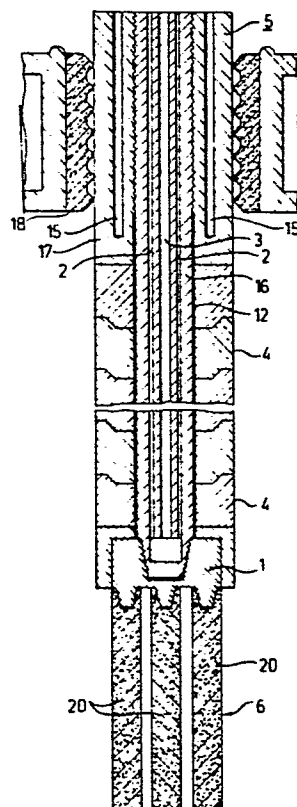
54 **Elektrode für Schmelzflusselektrolyse.**

57 Elektrode für die Schmelzflusselektrolyse mit einem oberen Abschnitt (5) aus Metall, der gegebenenfalls eine Kühleinrichtung (2,3) einschliesst, wobei der obere Abschnitt (5) einen inneren Teil (16) und einen äusseren Teil (17) aufweist, die voneinander lösbar ausgebildet sind, wobei der innere Teil (16) im wesentlichen bis in die Nähe einer Verbindung bzw. Verschraubung (1) geführt ist, und der obere Abschnitt (5) bzw. der innere Teil (16) zumindest in einem Teilbereich durch eine hochtemperaturfeste, isolierende Beschichtung (4) geschützt ist, und zumindest einen unteren Abschnitt (6) aus Aktivmaterial. Die Elektrode ist zur Herstellung von Metallen, wie Aluminium, Magnesium, Alkalimetallen, aber auch Verbindungen geeignet. Sie zeichnet sich durch sicheren, energiesparenden Betrieb aus und ist wartungs- und reparaturfreundlich.

EP 0 050 679 A1

./...

FIG.1



Elektrode für Schmelzflusselektrolyse

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für die Schmelzflusselektrolyse, insbesondere zur elektrolytischen Erzeugung von Metallen, wie Aluminium, Magnesium, Natrium, Lithium oder von Verbindungen.

5

Bei der elektrolytischen Erzeugung von Aluminium, Magnesium, Alkalimetallen sowie Verbindungen etc. in technischem Maßstab finden noch immer überwiegend Kohlenstoffelektroden aus Hartbrandkohle oder Graphit Verwendung. Wenngleich
10 die Elektroden hauptsächlich der Stromführung dienen, sind sie doch auch häufig an den Elektrodenreaktionen selbst beteiligt. Der tatsächliche Elektrodenverbrauch liegt demnach erheblich über der theoretischen Verschleissrate, was sich auf die Oxidationsanfälligkeit der Kohlenstoffelektroden unter Elektrolysebedingungen zurückführen lässt.
15 Die theoretische Verschleissrate liegt bei der Aluminiumschmelzflusselektrolyse bei 334 kg Kohlenstoff/t Aluminium, während tatsächlich ein Kohlenstoffverschleiss von ca. 450 kg Kohlenstoff/t Aluminium auftritt.

20

Ähnliche Probleme ergeben sich für Elektroden zur Erzeugung von Magnesium, Natrium, Lithium und Cer-Mischmetallen. Nebenreaktionen oxidativer Art an dem in die Salzschnmelze getauchten Elektrodenteil sowie Abbrand durch Luftsauerstoff an dem aus der Schmelze herausragenden Teil, verschleissen
25 die Elektroden ungleichmässig und vorzeitig. Hinzukommt die zerstörerische Wirkung der sich aus Elektrolytbestandteilen bzw. deren Folgeprodukten bildenden Graphiteinlagerungsverbindungen. Zwar sind bereits Versuche unternommen worden, Kohlenstoff-Elektroden durch Imprägnierung, nachfolgende thermochemische Behandlung und Überführung in Kohlenstoff-Siliziumkarbid-Verbundwerkstoffe zu einem
30 geeigneten

Elektrodenwerkstoff umzuwandeln. Diese Versuche haben jedoch in der Praxis der Schmelzflusselektrolyse noch zu keiner wesentlichen Verbesserung geführt.

- 5 Die vorstehend geschilderten Nachteile der Kohlenstoffelektroden wie auch die steigenden Kosten für Graphit und Hartbrandkohle haben Entwicklungen nach formstabilen Elektroden initiiert. Hierdurch hofft man, nicht nur den petrochemischen Rohstoff Petrolkoks, dessen
10 Verbrauch für Schmelzflusselektrolysen allein in der BRD ca. 500 000 t/Jahr beträgt, zu ersetzen, sondern auch auf Einsparungen des Energieverbrauches.

- Zu diesem Zweck sind bereits eine Reihe keramischer Werkstoffe, z.B. gemäß GB-PS 1 152 124 (stabilisiertes Zirkonoxid), der US-PS 4 057 480 (im wesentlichen Zinnoxid), der DE-OS 27 57 898 (im wesentlichen Siliziumkarbid-Ventilmetallborid-Kohlenstoff), der südamerikanischen Patentanmeldung 77/1931 (Yttriumoxid mit Oberflächen-
20 schichten aus Elektrokatalysatoren) oder gemäß DE-OS 24 46 314 (keramisches Grundmaterial mit Überzug aus Spinellverbindungen), beschrieben worden. Schliesslich ist auf den Vorschlag des Einsatzes nicht-oxidierbarer Verbundwerkstoffe hoher chemischer Reinheit gemäss der europäischen Patentanmeldung 80103126.1 der Anmelderin, eingereicht am 4. Juni 1980, hinzu-
25 weisen.

- Nachteilig am Einsatz von Elektroden, die aus keramischen Werkstoffen gebildet sind, ist - auch nach Zusatz leitfähigkeitssteigernder Komponenten - deren häufig nur
30 mässige bis mittlere elektrische Leitfähigkeit. Dies ist nur bei solchen Prozessen akzeptabel, wo die Elektrodenabmessungen gering und dadurch der Stromweg kurz ist.

Dies trifft aber primär nur für Elektrolysen in wässrigen Medien zu, während die Elektroden für Schmelzflusselektrolysen, z.B. von Aluminium, erhebliche Abmessungen besitzen. So können die Elektroden für die Aluminiumerzeugung bis zu 2250 x 950 x 750 mm dimensioniert sein, während typische Graphitelektroden zur Magnesiumerzeugung je nach Verfahrenstyp 1700 x 200 x 100 bzw. $\varnothing$ 400 x 2200 mm betragen. Die Herstellung derartiger Massivblöcke aus den genannten keramischen Werkstoffen ist teuer und ergibt erhebliche Schwierigkeiten im Hinblick auf Temperaturwechselbeständigkeit und elektrischen Innenwiderstand. Die Bestrebungen der stromverbrauchenden Industrien sind in neuerer Zeit aber besonders auf eine Senkung des spezifischen Energieverbrauches gerichtet, weshalb keramische Massivelektroden ebenfalls bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden haben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen neuartigen Elektrodentyp für die Schmelzflusselektrolyse zu schaffen, bei dem die vorstehend geschilderten Nachteile des Standes der Technik vermindert sind. Hierbei soll insbesondere eine mit äusserst niedrigen Strom/Spannungsverlusten sicher arbeitende Elektrode geschaffen werden, bei der gleichwohl das Spektrum der bislang bekannten und auch künftig zum Einsatz gelangenden Aktivwerkstoffe in gleicher Weise verwendet werden kann. Insbesondere aber soll die Elektrode wartungs- und reparaturfreundlich sein. Dieser Elektrodentyp soll bevorzugt als Anode eingesetzt werden.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung einer Elektrode des eingangs Typs gelöst, die gekennzeichnet ist durch

- (a) einen oberen Abschnitt aus Metall, der gegebenenfalls eine Kühleinrichtung einschliesst,

- 4 -

(b) wobei der obere Abschnitt einen inneren Teil und einen äusseren Teil aufweist, die voneinander lösbar ausgebildet sind,

5 (c) wobei der innere Teil im wesentlichen bis in die Nähe einer Verbindung bzw. Verschraubung geführt ist, und

(d) der obere Abschnitt bzw. der innere Teil zumindest in einem Teilbereich durch eine hochtemperaturfeste,
10 isolierende Beschichtung geschützt ist, und

(e) zumindest einen unteren Abschnitt aus Aktivmaterial.

Als Kühlmittel können z.B. Flüssigkeiten wie Wasser, oder
15 Gase, wie Luft, dienen. Unter der Bezeichnung "isolierende" Beschichtung soll im Rahmen der Anmeldung ein gegenüber den Elektrolysemedien inertes und abschirmendes Material verstanden werden, das gegebenenfalls auch elektrisch isolierend sein kann.

20

Elektroden aus einem gekühlten Metallschaft und einem hieran angeschraubten Teil aus Graphit sind bereits für die Verwendung bei der Elektrostahlerzeugung zum Vorschlag gekommen, bei denen von der Elektrodenspitze ein Lichtbogen ausgeht. Durch die Existenz des Lichtbogens und dessen Wandlungsmöglichkeit, die hierdurch sich ergebenden extremen
25 Temperaturen in der Nähe des Lichtbogens, aber auch durch die Atmosphäre im Elektrostahlofen und die Art des Elektrodenvorgangs sind gegenüber der Schmelzflusselektrolyse so
30 gravierende Abweichungen gegeben, dass eine Einsatzmöglichkeit solcher Elektrodentypen für die Durchführung von Schmelzflusselektrolysen nicht in Betracht gezogen wurde. Im Hinblick auf einen solchen Stand der Technik wird lediglich beispielhaft auf die GB-PS 12 23 162, die
35 DE-AS 24 30 817 oder die europäische Offenlegungsschrift

79 302 809.3 verwiesen. In diesen Dokumenten sind die dortigen Elektroden im Hinblick auf die speziellen Anforderungen der Lichtbogenelektrode und die Anstrengungen beschrieben, die unternommen sind, um den spezifischen Erfordernissen des Elektrostahlerzeugungsprozesses Rechnung zu tragen.

10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Elektrode sind der innere Teil und der äussere Teil des oberen Abschnittes voneinander derart lösbar ausgebildet, dass der innere Teil eine Gas- bzw. Flüssigkeitsführungskammer mit Vorlauf- und Rücklaufkanal enthält.

15 Der äussere Teil stellt die Anschlusselektrode dar und kann aus dem gleichen Metall, z.B. Kupfer, bzw. Metalllegierungen oder anderen Materialien bestehen wie der innere Teil. In dem äusseren Teil können Kühlbohrungen oder dergleichen eingebracht sein. Des weiteren ist es auch möglich, im äusseren Teil Halterungsbohrungen, 20 z.B. zur Führung und Lagerung von darunterliegenden isolierenden Schutzschichten, vorzusehen.

25 Bei einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Elektrode ist der innere Teil lediglich in einem Teilbereich von dem äusseren Teil ummantelt, so dass der Metallschaft insgesamt aus einem obenliegenden Bereich grösseren und einem untenliegenden Bereich geringeren Durchmessers gebildet sein kann.

30 Der innere Teil der Elektrode ist bis in die Nippelverbindung geführt, mit der der obere Abschnitt aus Metall und der untere Abschnitt verbunden sind. Die ggf. benötigte Gas- oder Flüssigkeitskühleinrichtung des inneren Teils, die

in diesem axial verläuft, wird mit Vorteil bis in den Schraubnippel selbst eingeführt, da dieser, je nach eingesetztem Material, besonderer Hitzebeanspruchung ausgesetzt sein kann.

5

Die Verbindung von innerem und äusserem Teil kann auf mehrfache Weise erfolgen. Dabei liegt die Verbindungslinie im Regelfall parallel zur Elektrodenachse. Beispielsweise kann die lösbare Verbindung durch ein Gewinde oder durch entsprechende Einpassung der Teile erfolgt sein. Besonders bevorzugt ist es, wenn der innere Teil als Einpasstück in Kegel- oder Konusform ausgebildet ist, wobei der äussere und innere Teil gegebenenfalls in einem Teilbereich zusätzlich ein Gewinde aufweisen können.

15

An den äusseren Teil können Anschlussbacken, z.B. über Taschen oder Halterungen befestigt sein, mit denen die Stromzuführung für die Elektrode in Verbindung steht.

20

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind an dem äusseren Teil Taschen befestigt, in denen Graphitplatten oder -segmente zur Stromzuführung eingebracht sind.

25

Die hochtemperaturfeste, isolierende Beschichtung, die erfindungsgemäss ein Formteil darstellt, kann ein Einzelrohr sein. Das Formteil kann aber auch mit Vorteil eine Serie von Rohrabschnitten, Segmenten, Halbschalen oder dergleichen umfassen, die den unteren Bereich des oberen Abschnittes der Elektrode bis in den Bereich des Schraubnippels, gegebenenfalls darüber hinaus, umgeben. Für die meisten Anwendungszwecke der erfindungsgemässen Elektrode bzw. Anode ist es besonders vorteilhaft, wenn zumindest der Bereich des Formteiles, der mit dem Elektrolyten und den entstehenden Produkten in Berührung kommen kann, gas- und

35

- 7 -

flüssigkeitsdicht den Metallschaft und gegebenenfalls andere metallische Teile, insbesondere den Nippel, abschirmt. Das Material des isolierenden Formteils kann z.B. aus hochtemperaturfester Keramik bestehen, aber auch z.B. Graphit darstellen, das mit einem isolierenden Coating beschichtet ist. Derartige isolierende, hochtemperaturfeste keramische oder andere Materialien sind bekannt.

Durch den Einsatz eines lösbar aufgesetzten Formteiles, insbesondere in Form einer Serie von Rohrabschnitten, Segmenten oder Halbschalen wird eine Reihe von Vorteilen, auf die noch einzugehen ist, erzielt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Elektrode ist das isolierende Formteil zwischen einem unteren Teilbereich des oberen Abschnittes aus Metall und dem unteren, aktiven Abschnitt derart angeordnet, dass die in Richtung der Elektrodenachse laufenden Aussenkanten des Formteiles und die des äusseren Bereiches des oberen Abschnittes aus Metall im wesentlichen zueinander bündig sind.

Bei der erfindungsgemässen Elektrode bestehen keine Einschränkungen im Hinblick auf das Gegenlager, auf dem das Formteil getragen ist. Es kann dies ein ebenfalls aus hochtemperaturbeanspruchbarem, isolierendem Material bestehendes Gegenstück, der Schraubnippel selbst, gegebenenfalls sogar ein Teil des Aktivteiles selbst oder eine Kombination hiervon darstellen. Im allgemeinen wird jedoch das isolierende Formteil nicht allein auf dem Aktivteil aufsitzen, sofern dies verbrauchbar ist, sondern mindestens teilweise durch ein nicht-"verbrauchbares", hitzebeständiges, isolierendes Material getragen sein.

- Die Lage des Formteiles kann naturgemäss bei der Herstellung der Elektrode in geeigneter Form gesteuert werden. In einer bevorzugten Form der erfindungsgemässen Elektrode kann das isolierende Formteil aber auch
- 5 während des Betriebes der Elektrode, ohne dass die Elektrode aus dem Elektrolyseofen geführt werden muss, durchin dem oberen Abschnitt vorgesehene Bohrungen mittels Stiften, Gewindeschrauben etc., auf das Gegenlager, z.B. durch die zusätzliche Vorsehung von Federn, gedrückt werden.
- 10 Unabhängig von der Vorsehung von Bohrungen, Gewindeschrauben oder dergleichen, kann es aber auch vorteilhaft sein, das isolierende Formteil derart gleitend oder lose auf dem Metallschaft aufzusetzen, dass bei Ausfall eines Teilsegmentes oder Abbruch des Einzelrohres, z.B.
- 15 durch mechanische Beschädigung, die verbleibenden intakten Teilsegmente oder das Einzelrohr selbst nachzurutschen vermögen, bzw. in Richtung der Elektrodenlängsachse beweglich sind.
- 20 Soweit es auf eine extreme Sicherheitsauslegung der Elektrode ankommt, ist es noch zusätzlich möglich, den innen-liegenden Metallschaft, der durch die isolierende Beschichtung geschützt ist, zusätzlich mit einer hochbeanspruchbaren, leitenden oder isolierenden
- 25 dünnen Beschichtung zu beaufschlagen. Diese kann beispielsweise ein Keramik-Coating darstellen und als weiteres "Hitze- oder Inertschild" dienen. Durch eine dichte Ausbildung der Beschichtung kann vorteilhaft auch der Angriff der Elektrolysemedien verhindert werden.
- 30
- Je nach Anwendungszweck der Elektrode ist es möglich, das isolierende Formteil auf Halterungen aufzusetzen, die vorzugsweise aus Metall der inneren Kühlungseinheit angefügt sein können. Dies wird primär bei solchen Anwendungen der
- 35 Elektroden in Betracht gezogen, wo es

auf die freie Beweglichkeit bzw. das "Nachrücken" intakter (isolierender bzw. elektrisch leitender) Einzelsegmente im Falle der Beschädigung eines untenliegenden Segmentes nicht ankommt.

5

Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, dass das isolierende Formteil nicht den gesamten Bereich des zu schützenden Metallschaftes umfasst, wobei in einer Zone, wo mit geringerer Beanspruchung gerechnet werden kann, anstelle des weitergeführten Formteils eine isolierende-
10 hochfeuerfeste Spritzmasse, die mit Haltestücken verankert ist, zum Einsatz kommt. Derartige isolierende Spritzmassen sind an sich bekannt, die mit Haltestücken, die z.B. angelötet werden, befestigt werden können.

15

Es ist besonders bevorzugt, dass das Formteil gas- und flüssigkeitsdicht zumindest in dem Bereich, der mit dem Elektrolyten und den entstehenden Produkten in Berührung kommen kann, aufgesetzt ist.

20

Die Verbindung von oberem und unterem Abschnitt kann durch einen Nippel vorgenommen werden, der metallseitig zylindrisch und zum Aktivteil hin konisch oder umgekehrt ausgebildet ist. Dieser Teil der Konstruktion hat sich bei
2 Versuchen besonders bewährt. Als Material des Nippels wird insbesondere Metall, z.B. Gusseisen, Nickel oder eine temperaturbeständige, korrosionsfeste Metallegierung, in Betracht gezogen. Aufgrund der hohen Temperaturwechselbeständigkeit werden aber auch Nippelverbindungen aus Graphit
30 selbst in Betracht gezogen.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann der untere Abschnitt aus mehreren Einheiten bestehen, die durch eine oder mehrere Nippelverbindungen gehalten

35

sind, wobei die Anordnung der Aktiveinheiten neben- oder untereinander erfolgen kann. Der Einsatz eines "Einschubstückes" zwischen dem oberen Abschnitt und dem unteren Abschnitt, wobei der untere verbrauchbare Abschnitt an das Einschubstück mit einer Nippelverbindung, z.B. aus Graphit angeschlossen sein kann, bringt einen Vorteil dadurch, dass die Nippelverbindung zwischen Metallschaft und Graphit-Einschubstück kühler bleibt und das verbrauchbare Stück vollständig verbraucht werden kann, ohne dass sich eine Gefährdung des oberen Abschnittes ergibt. Andernfalls müsste bei einem verbrauchbaren Endstück eine Sicherheitszone zum Schutz des Nippels und des unteren Bereiches des oberen Abschnittes verbleiben, wobei diese Sicherheitszone verloren wäre.

Im übrigen ist es möglich und in den meisten Fällen sinnvoll, die Elektrode in ihrem Aktivteil aus einer Anzahl von Rohren, Stäben und/oder Platten auszubilden, welche vorteilhaft eine Vorzugsrichtung übereinstimmend mit der Stromführungsrichtung aufweisen. Derartige Anordnungen sind in der europäischen Patentanmeldung 80103126.1 der Anmelderin ausführlich behandelt, auf die in diesem Zusammenhang ausführlich Bezug genommen wird, und deren diesbezügliche Lehre hiermit, insbesondere auch bezüglich der konstruktiven Ausführung des Aktivteils, vollständig mit eingeschlossen sein soll.

Schliesslich kann es im Hinblick auf die Temperaturbeanspruchung des Nippels günstig sein, die Nippel seitlich zum Ausgleich der Thermospannungen einzuschlitzten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Elektrode sind deren innerer Teil und deren unterer Abschnitt bzw. Aktivteil und/oder dessen Verschraubung in eine Zone hoher Leitfähigkeit eingeführt.

- 5 Diese Zone hoher Leitfähigkeit kann z.B. einen Behälter darstellen, der mit unter Elektrolysebedingungen flüssigem Metall hoher Leitfähigkeit gefüllt sein kann. Hierdurch werden Energieverluste im Bereich des oberen Teils der Aktivstäbe, -platten etc. vermieden, wenn diese
- 10 z.B. aus keramischem Material bestehen. Die keramischen Materialien besitzen lediglich bei höheren Temperaturen eine befriedigende Leitfähigkeit, so dass es in einem solchen Fall von Bedeutung sein kann, den oberen Schaft der aktiven (Keramik)-Stäbe auf höherer Temperatur zu halten. Als geeignete Metalle können solche mit geeignetem Schmelzpunkt, z.B. Wismuth, etc., erwähnt werden.
- 15

- Die erfindungsgemässe Elektrode weist eine Reihe von Vorzügen auf: Hervorzuheben sind die extrem niedrigen
- 20 Strom- bzw. Spannungsverluste auf dem Wege zum aktiven Teil der Elektrode. Hierdurch können gegenüber herkömmlichen Massivblöcken, sei es aus Kohlenstoff, Graphit oder keramischem Material, erhebliche Energieeinsparungen erzielt werden. Des weiteren wird der
- 25 Seitenabbrand minimiert, da nicht mehr die gesamte Elektrode sondern nur deren Aktivteil dem aggressiven Elektrolysemedium und den sich hierbei entwickelnden Reaktionsgasen und -dämpfen ausgesetzt ist. Schliesslich ist die Elektrode vielseitig einsetzbar, da ihr Aufbau den Einsatz des Spektrums von auf dem Gebiet der Schmelzfluss-
- 30 elektrolyse grundsätzlich einsetzbaren, aktiven Materialien gestattet.

Auch ist das isolierende Formteil bei der Herstellung einfach in gezielter Position einbringbar. Durch die Verwendung eines isolierenden, aussenliegenden Massiv-
5 teils kann die mechanische Beanspruchbarkeit verbessert werden. Durch die Aufgliederung der isolierenden Aussenzone in Segmente ist es im Falle von Störungen bzw. Beschädigungen nicht erforderlich, die gesamte Elektrode auszutauschen, da der Schaden durch die Einbringung des entsprechenden Teilstückes ökonomisch und schnell behebbar
10 ist. Durch die lose Aufsetzung des isolierenden Formteiles, soweit diese aus Segmenten gebildet ist, kommt es im Falle einer mechanischen oder anderweitigen Zerstörung untenliegender Schutzsegmente zu einem "automatischen" Nachgleiten der obenliegenden Segmente, was
15 gegebenenfalls durch angebrachte Federn zusätzlich gesichert ist. Daher ist die Elektrode auch im Falle einer bereits erfolgten Beschädigung weiterhin arbeitsfähig, da der am meisten gefährdete untenliegende Elektrodenbereich, der der Arbeitszone der Elektrode
20 am nächsten liegt, durch das Nachgleiten intakter Elemente "automatisch" geschützt wird.

Obwohl das isolierende Formteil bzw. die isolierende Beschichtung, wenn diese aus einer Serie von Einzel-
25 segmenten oder Halbschalen besteht, ein gewisses Spiel durch die Art der axialen wie auch Innenabstützung aufweisen kann, ergibt sich beispielsweise aufgrund des Nut-Feder-Systems ein vollständiger und umfassender Schutz des empfindlichen Metallbereiches der Elektrode.
30 Kommt es trotzdem zu einer Beschädigung des unteren Bereiches des "Schutzschildes" der Elektrode, kann diese im Regelfall doch noch so lange arbeiten, wie es ohnehin

erforderlich ist, den Verbrauchsteil aus beispielsweise Graphit zu ersetzen. Bei der Herausnahme der Elektrode kann dann der entsprechende Ersatz des beschädigten Einzelsegmentes etc. ohne weiteres leicht erfolgen.

5

Durch die erfindungsgemässe Aufteilung des Metallschaftes ergeben sich ebenfalls günstige Elektrodeneigenschaften. Durch die ggf. im inneren Teil geführte Wasserführung bleibt diese auch bei mechanischer Beschädigung
10 des äusseren Teiles intakt. Es ist deshalb bei einer Beschädigung des Aussenbereiches des oberen Abschnittes nicht erforderlich, die Kühlmittelzufuhr zu stoppen, die Elektrode zu entleeren etc.. Durch die einfache Ablösbarkeit des äusseren Abschnittes kann dieser
15 im Falle einer Beschädigung als Bauteil leicht ausgewechselt werden, während die herkömmlichen Konstruktionen eine vollständige Reparatur des Metallschaftes bzw. dessen Austausch erfordern. Durch die seitliche Stromzuführung, z.B. über Graphitkontaktbacken bzw. -segmente,
20 die z.B. in Haltetaschen angefügt sind, ist es bei Störungen im Bereich der innenliegenden Flüssigkeitsführung nicht erforderlich, die Elektrode als Ganzes aus der Kontaktschiene auszuführen, da lediglich der Innenteil ausgelöst werden kann. Durch die Ausbildung des
25 oberen Bereiches in einen Abschnitt grösseren und einen Abschnitt kleineren Durchmessers lässt sich die hochtemperaturbeständige, isolierende Schutzschicht in besonders kompakter und zweckmässiger Form anschliessen, wobei es dann z.B. nicht erforderlich sein muss, den
30 äusseren Teil, wenn dieser auf den Bereich der Stromzuführung beschränkt ist, zusätzlich isolierend zu schützen.

Nachstehend werden besonders bevorzugte Elektrodenkonstruktionen der Erfindung, die insbesondere als Anoden eingesetzt werden sollen, in den Fig. 1 bis 6 gezeigt. Es sind insbesondere Elektroden dargestellt, bei denen
5 der obere Abschnitt aus Metall einen oberen Teil grösseren Durchmessers und einen unteren Teil geringeren Durchmessers aufweist. Der Teil geringeren Durchmessers ist durch den isolierenden Formteil abgedeckt. Diese Anordnung ist im Rahmen der Erfindung besonders be-
20 vorzuzug, wenngleich die Erfindung weder hierauf noch auf die besonders vorteilhaften Ausführungsformen gemäss nachstehenden Figuren beschränkt ist. In den Figuren sind gleiche Teile mit gleichen Bezugsziffern bezeichnet. Es zeigen:

15

Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine erfindungsgemässe Elektrode;

20

Fig. 2, 3 einen Längsschnitt durch eine erfindungsgemässe Elektrode, bei der der durch Isolierungen geschützte Bereich nicht vollständig sowie der anschliessende Aktivteil nicht gezeigt sind;

25

Fig. 4 einen Querschnitt durch den oberen Abschnitt aus Metall bzw. dessen Teilbereich grösseren Durchmessers;

30

Fig. 5 einen Längsschnitt durch den unteren Elektrodenabschnitt mit eingeschobenem Zwischenstück.

35

Fig. 6 einen Längsschnitt einer erfindungsgemässen Anode, die vorzugsweise für Magnesiumgewinnung dient.

In Fig. 5 ist schliesslich ein Einschubstück 21, z.B. aus Graphit, gezeigt, das über einen, zum Ausgleich von Thermospannungen geschlitzten Nippel 1, der z.B. aus Kupfer mit Vorteil besteht, mit dem oberen Abschnitt 5 verbunden ist. Das Einschubstück 21 ist dann über eine weitere Nippelverbindung 22, die vorzugsweise aus Graphit gebildet ist, an das eigentliche Aktivteil angeschlossen. Hier ist das Aktivteil einstückig ausgebildet, während es in Fig. 1 in Einzelrohre bzw. -stäbe 20 aufgegliedert ist.

Zwischen der Isolierschicht 4 und insbesondere dem inneren Teil 16 des oberen Abschnitts 5 können Gasspülungskanäle vorgesehen sein, die in den Figuren nicht näher gezeigt sind. Durch die Gasspülung können auftretende Beschädigungen der isolierenden Keramik, z.B. über einen entsprechenden Druckabfall, leicht festgestellt werden. Darüber hinaus ist hierdurch eine gewisse Kühlwirkung möglich. Ausserdem liegt es im Rahmen der Erfindung - was ebenfalls nicht in den Figuren gezeigt ist - dass der innere Teil 16 und/oder die Nippelverbindung bzw. dessen Aussenflächen oder das Einschubstück 21 mit hochtemperaturbeständiger Beschichtung gecoeatet sein kann. Die hochtemperaturbeständige Beschichtung 12 des oberen Abschnitts 5 kann je nach Dimensionierung der darüberliegenden hochtemperaturbeständigen, isolierenden Beschichtung 4 elektrisch leitfähig oder auch isolierend ausgelegt sein. Bei einer isolierenden Auslegung ergibt sich hierdurch eine zweite Schutzlinie, die bei Bruch der aussenliegenden isolierenden Beschichtung 4 in Aktion treten kann. Muss mit letzterem je nach Betriebsbedingungen nicht gerechnet werden, kann das Coating, z.B. des inneren Teils 16, auch aus einem hochtemperaturbeständigen, leitenden Material bestehen, wobei dann dieses Material die Wirkung eines "Hitzeschildes" gegenüber dem darunterliegenden Metall zukommt.

Bei der Elektrode, z.B. gemäss Fig. 1, wird das Kühlmedium, z.B. Wasser, Luft oder Inertgas, durch den Vorlaufkanal 2 einge- und durch den Rücklaufkanal 3 zurückgeführt. Das Kühlsystem liegt im inneren Teil 16, auf das der äussere Teil 17 aufgesetzt ist. Dabei tritt das Kühlmedium auch in eine Kammer innerhalb des Schraubnippels 1, der z.B. aus Gusseisen gebildet ist, ein. Der obere Abschnitt 5 aus Metall, z.B. Cu, besteht aus einem oberen Bereich grösseren Durchmessers und einem tieferliegenden Bereich geringeren Durchmessers, der bis in den Schraubnippel 1 eingezogen ist, der die Verbindung zu dem unteren Abschnitt 6 aus Aktivmaterial, z.B. Graphit, bildet. Das isolierende Formteil 4 ist durch ein Gegenlager 7, z.B. aus hochtemperaturbeständiger, isolierender Keramik gelagert. Im oberen Bereich ist das isolierende Formteil 4 durch die Oberkante des Bereiches grösseren Durchmessers des Metallschaftes begrenzt. Bei der in Fig. 1 gezeigten Elektrode ist das isolierende Formteil 4 in Segmente unterteilt, die beim Ausbrechen eines (unteren) Segmentes in Richtung der Elektrodenachse gleitfähig sind.

Aus den Fig. 1 bis 3 sind einige der bevorzugten Verbindungsmöglichkeiten von innerem Teil 16 und äusserem Teil 17 als Einpassstück, gegebenenfalls zusätzlich mit Teilgewinde, ersichtlich. Über Bohrungen 8 können Stifte 9 oder dergleichen geführt sein, die über die Feder 10 die isolierende Beschichtung 4 auf einem Gegenlager 7 halten. Das Isolierteil kann zusätzlich durch Halterungen 14 befestigt sein. Im äusseren Teil sind Kühlbohrungen 15 gezeigt, während aussen Anschlussbacken 18, z.B. aus Graphit, gezeigt sind. Diese können in Halterungen oder Taschen 19, die am Aussenrand des Metallschaftes befestigt sind, gehalten werden, was auch in Fig. 2 bzw. 4 zum Ausdruck kommt.

In Fig. 6 ist eine besonders für die Magnesiumherzeugung vorgesehene Anode dargestellt. Sie besteht aus einer Platte 6, z.B. Graphit, die einen ringförmig ausgefrästen Kopfteil aufweist. Dieser ist über den entsprechend ausgestalteten Nippel 1, z.B. aus Reinnickel, mit dem oberen Abschnitt 5 verbunden. Die Nippelverbindung enthält innen eine Kontaktbeschichtung 12, z.B. aus Platin. Die isolierende Beschichtung 4 ist in Form eines keramischen Rohres, z.B. aus dichtem Sillimanit, ausgebildet.^{5/}

Sie ist in einer feuerfesten Kittmasse 25 gelagert. Das keramische Rohr reicht über den Zellendeckel hinaus und schirmt den Metallschaft vor Korrosion ab. Diese Lösung trägt ganz besonders den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Graphit und Metall Rechnung.

Patentansprüche:

1. Elektrode für die Schmelzflusselektrolyse, insbesondere zur elektrolytischen Erzeugung von Metallen, wie Al, Mg, Na, Li oder Verbindungen, gekennzeichnet durch
- 5
- (a) einen oberen Abschnitt (5) aus Metall(legierung), der ggf. eine Kühleinrichtung (2,3) einschliesst,
- 10
- (b) wobei der obere Abschnitt (5) einen inneren Teil (16) und einen äusseren Teil (17) aufweist, die voneinander lösbar ausgebildet sind,
- 15
- (c) wobei der innere Teil (16) im wesentlichen bis in die Nähe einer Verbindung bzw. Verschraubung (1) geführt ist, und
- 20
- (d) der obere Abschnitt (5) bzw. der innere Teil (16) zumindest in einem Teilbereich (4) durch eine hochtemperaturfeste, isolierende Beschichtung (4) geschützt ist, und
- 25
- (e) zumindest einen unteren Abschnitt (6) aus Aktivmaterial.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der innere Teil (16) die
- 30
- Kühlmittelführungskammer mit Vorlauf- und Rücklaufkanal (2, 3) darstellt.

3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Teil (17) die Anschlusselektrode darstellt.
- 5 4. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Teil (17) Kühlbohrungen (15) und/oder Halterungsbohrungen (8) aufweist.
- 10 5. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der innere Teil (16) nur in einem oberen Bereich von dem äusseren Teil (17) ummantelt ist.
- 15 6. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der innere Teil (16) in seinem unteren Bereich durch eine Isolierschicht (4) geschützt ist, die zumindest in dem Bereich, der mit dem Elektrolyten und den entstehenden Produkten in Berührung kommen kann, gas- und flüssigkeitsdicht aufgesetzt sein kann.
- 20 7. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der innere Teil (16) bis in einen Schraubnippel (1) reicht, mit dem der obere Abschnitt (5) aus Metall und der untere Abschnitt (6) verbunden sind.
- 25 8. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die lösbare Verbindung des inneren Teils (16)
- 30

und des äusseren Teils (17) durch ein Gewinde oder durch Einpassung bewirkt ist.

- 5 9. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lösbare Verbindung des inneren Teils (16) und des äusseren Teils (17) durch Einpassung in Kegel- oder Konusform gebildet ist, wobei gegebenenfalls der äussere und der innere
- 10 Teil (17, 16) in einem Teilbereich zusätzlich ein Gewinde aufweisen können.
- 15 10. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass an dem äusseren Teil (17) Anschlussbacken (18), die vorzugsweise aus Graphit bestehen, über Taschen bzw. Halterungen (19) befestigt sind.
- 20 11. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als hochtemperaturfeste, isolierende Beschichtung ein Formteil (4), das lösbar aufgesetzt sein kann, vorgesehen ist.
- 25 12. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Formteil (4) ein Einzelrohr, eine Serie von Rohrabschnitten, Segmenten oder Halbschalen umfasst, die den unteren Bereich des oberen Abschnittes (5) bis zur oder bis in die
- 30 Nähe des Schraubnippels (1) umgeben.

13. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Form-
teil (4) und die Aussenkanten des oberen Abschnit-
tes (5) im wesentlichen zueinander bündig angeord-
net sind.
5
14. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Formteil
(4) zwischen einem Einschnitt des Metalls des obe-
ren Abschnittes (5) und einem etwa im Bereich des
10 Schraubnippels (1) angeordneten Gegenlager (7),
dem Schraubnippel (1), dem Aktivteil oder einer Kom-
bination hiervon getragen ist.
15. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Formteil
durch in Bohrungen (8) des Metallteils geführte
Stifte bzw. Gewindeschrauben (9), vorzugsweise
federnd, auf dem Gegenlager (7) gehalten wird.
20
16. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das innenlie-
gende Metallteil (12) mit einer dichten, hochbean-
spruchbaren, gegebenenfalls leitenden Beschichtung,
25 vorzugsweise aus Keramik, geccoatet ist.
17. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das isolieren-
de Formteil (4) aus hochtemperaturfester Keramik
oder mit isolierendem Coating beschichtetem Graphit-
rohr besteht.
30

18. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das isolieren-
de Formteil (4) auf Halterungen (14) aufgesetzt ist,
die vorzugsweise aus Metallschaft angefügt
5 sind.
19. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das isolierende
Formteil (4) im oberen Bereich des Metallteils teil-
10 weise ersetzt ist durch isolierende, hochfeuerfeste
Spritzmasse, die mit Haltestücken verankerbar
ist.
20. Elektrode nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch
15 g e k e n n z e i c h n e t , dass das isolierende
Formteil (4) derart gelagert ist, dass bei Ausfall
eines Teilsegmentes oder Beschädigung des Einzelroh-
res die verbleibenden intakten Teilsegmente oder das
Einzelrohr selbst in Richtung der Elektrodenlängs-
20 achse zur Beanspruchungszone beweglich sind.
21. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 14, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Verschraubung durch einen Nippel (1) vor-
25 genommen ist, der metallseitig zylindrisch und zum Ver-
brauchsteil hin konisch oder umgekehrt ausgebildet ist.
22. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 15, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
30 dass der Nippel (1) aus Metall, insbesondere Guss-
eisen oder Graphit, besteht.

23. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 16, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der untere Abschnitt (6) aus mehreren Einhei-
ten (20) besteht, die durch eine oder mehrere Nippel-
5 verbindungen (1) gehalten sind, wobei die Anordnung
der Einheiten (20) neben- und/oder untereinander
vorgenommen ist.
24. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
10 1 bis 17, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der innere Teil (16) des oberen Abschnittes
(5) und der untere Abschnitt (6) neben oder unab-
hängig von einer Nippelverbindung (1) miteinander
verschraubt sind.
- 15 25. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 18, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der bzw. die Schraubnippel (1) geschlitzt
sind.
- 20 26. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 25, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der innere Teil (16) und der untere Abschnitt
(6) bzw. das Aktivteil bzw. dessen Verschraubung
25 (1) in eine Zone hoher Leitfähigkeit eingeführt
sind.
27. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche
30 1 bis 26, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Zone hoher Leitfähigkeit einen Behälter
darstellt, der mit unter Elektrolysebedingungen flüs-
sigem Metall hoher Leitfähigkeit gefüllt ist.

- 115 -

FIG. 1

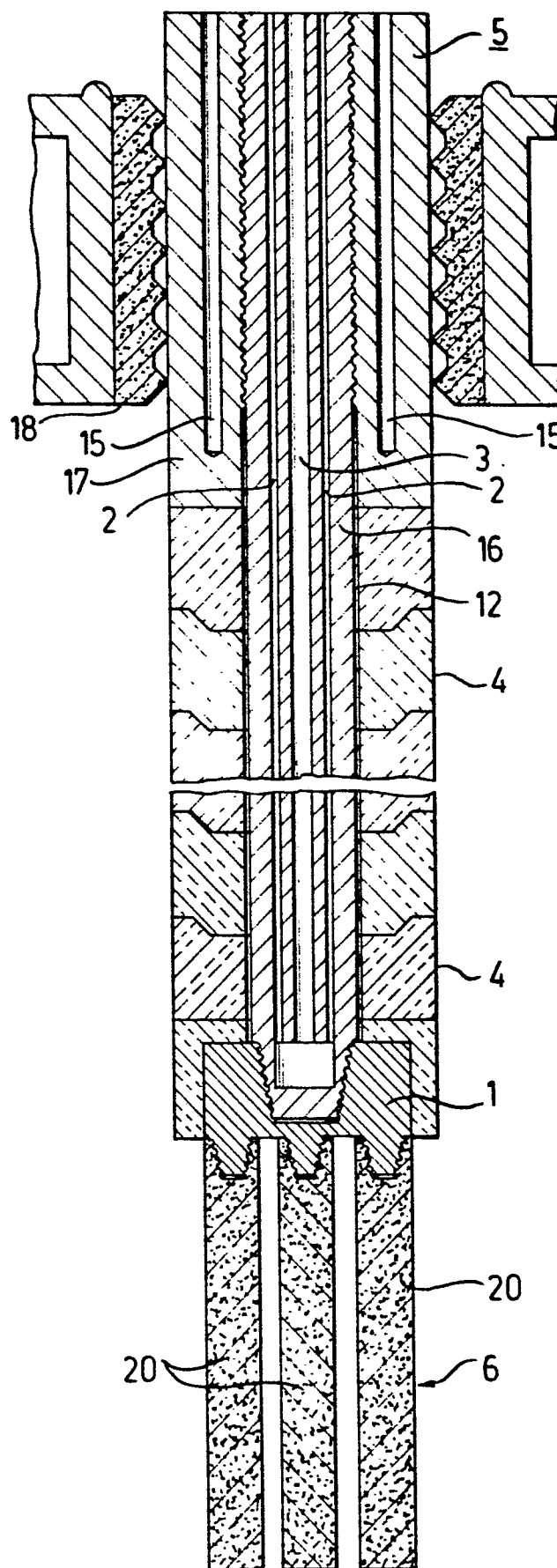


FIG. 2

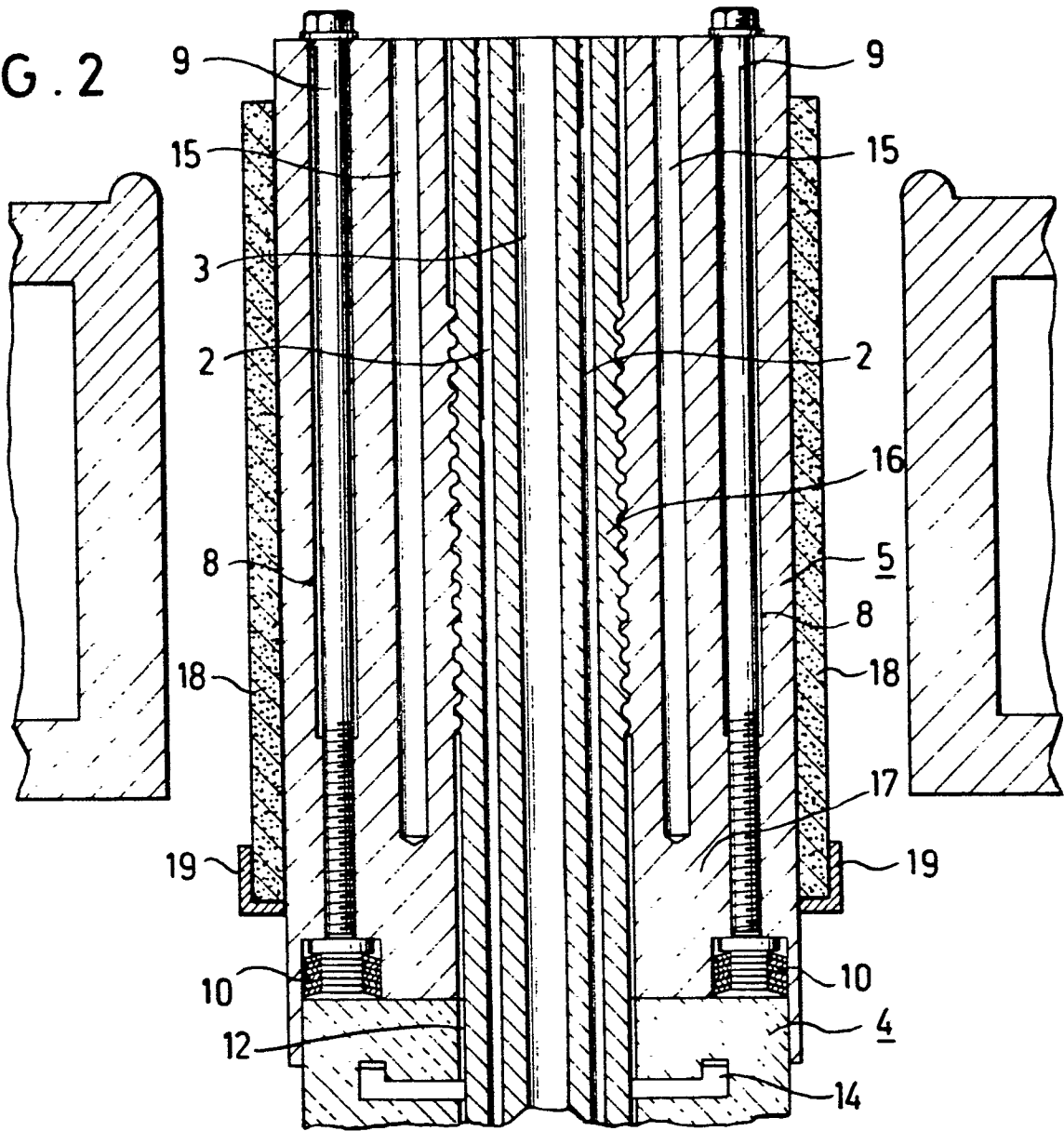
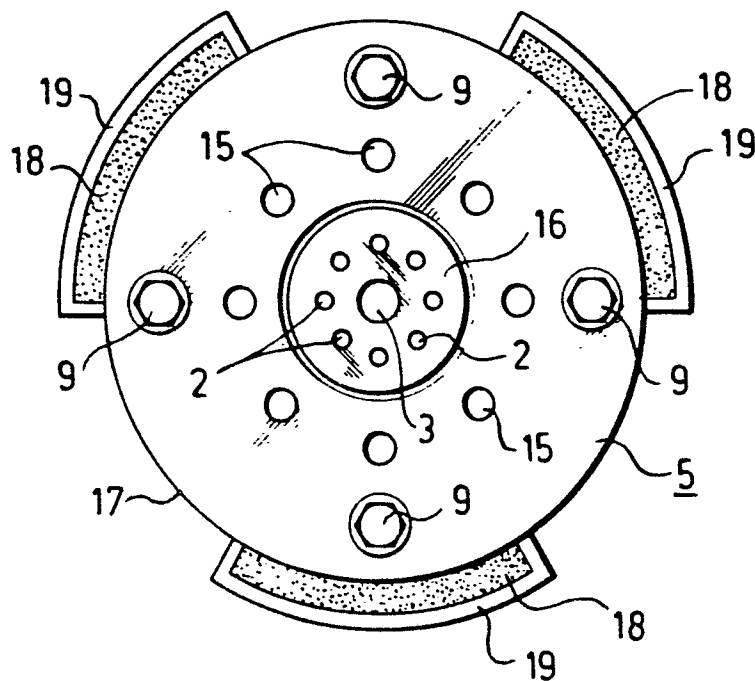


FIG. 4



- 315 -

FIG. 3

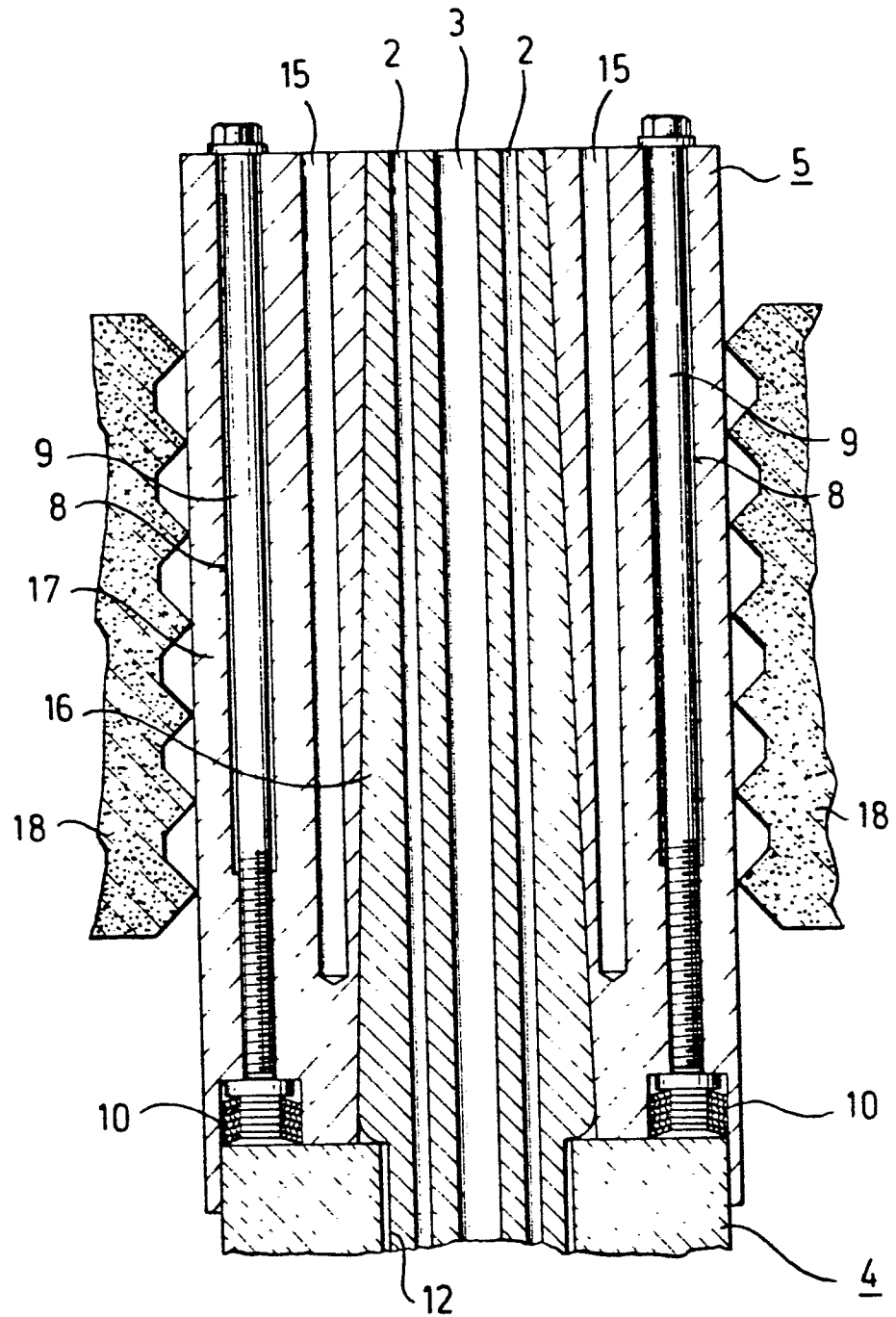
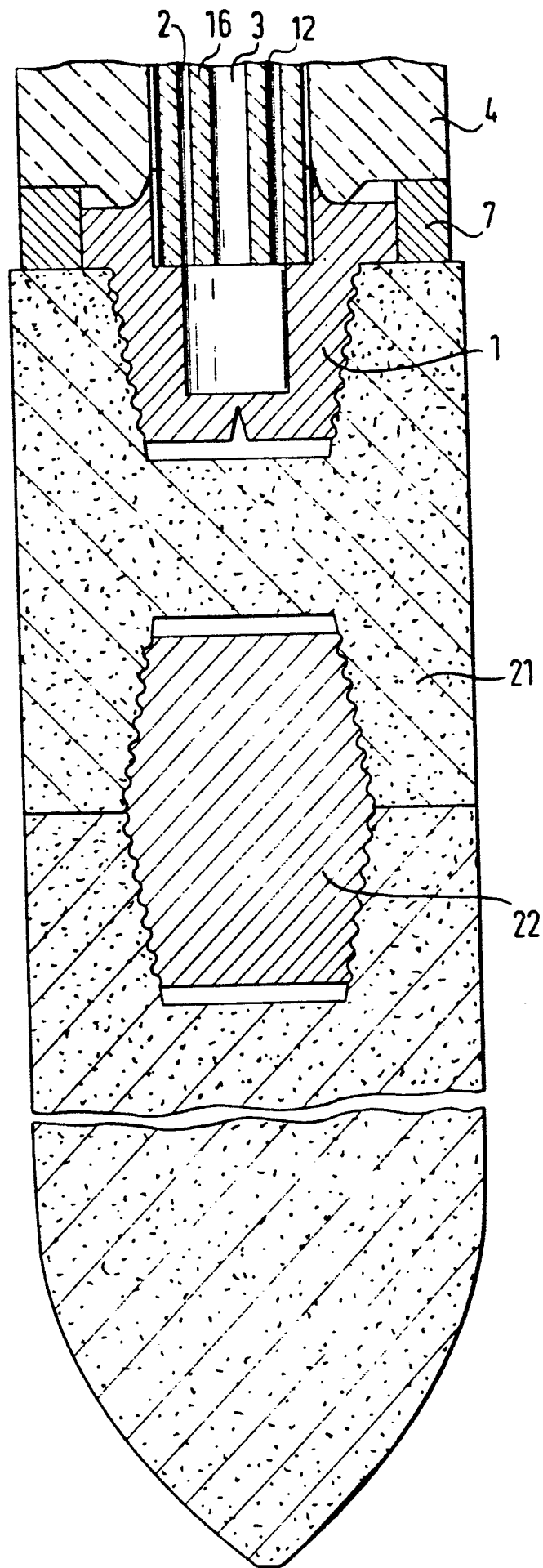
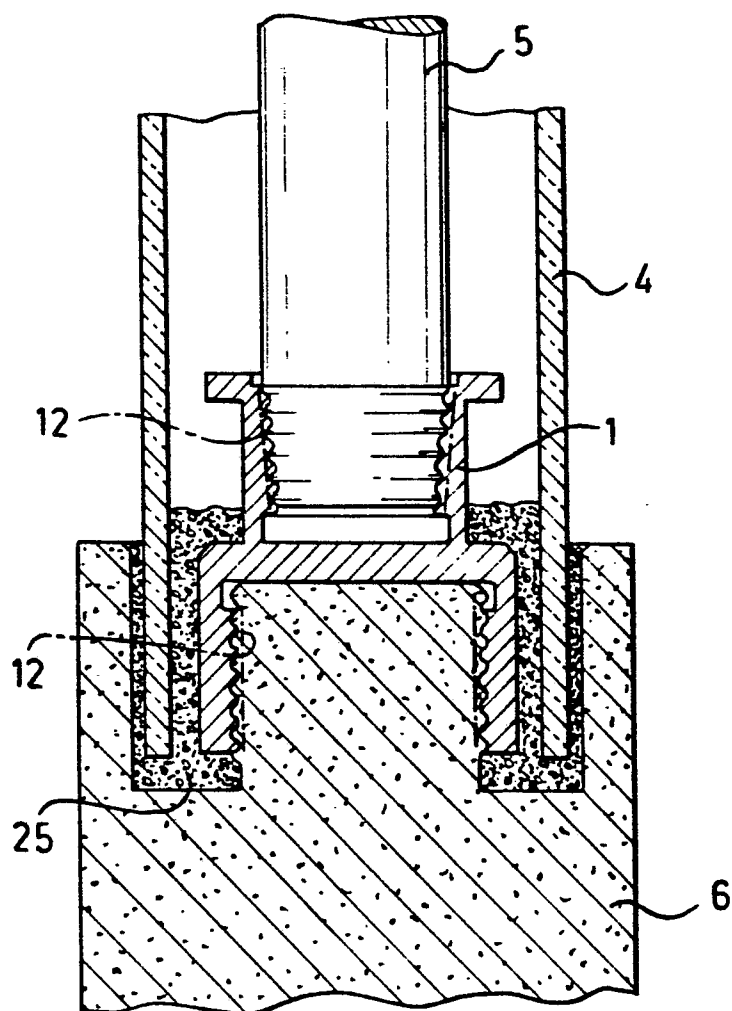


FIG. 5



- 5/5 -

FIG. 6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050679

Nummer der Anmeldung

EP 80106578.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 339 061</u> (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) + Patentansprüche + --	1	C 25 C 3/12 C 25 C 7/02 C 25 B 11/02
	<u>DE - A - 2 425 136</u> (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) + Patentansprüche + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 C C 25 B 11/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche 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
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 17-06-1981	Prüfer ONDER