

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82810159.2

51 Int. Cl.³: C 25 C 3/08

22 Anmeldetag: 14.04.82

30 Priorität: 22.04.81 CH 2626/81

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 27.10.82 Patentblatt 82/43

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

71 Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

CH-3965 Chippis(CH)

72 Erfinder: Snaeland, Sveinn
 Efstalundi 13
 210 Gardabae(IS)

72 Erfinder: Halldorsson, Ragnar
 Laugarasveg 12
 104 Reykjavik(IS)

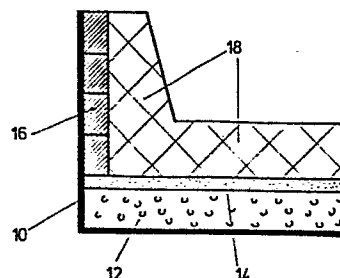
72 Erfinder: Franke, Alwis
 Haukanes 15
 210 Gardabae(IS)

72 Erfinder: Gudmundsson, Einar
 Hrauntunga 37
 200 Kopavogur(IS)

54 Elektrolysewanne.

57 Eine Elektrolysewanne, die insbesondere zur Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse benutzt wird, besteht aus einer äusseren Stahlwanne (10) einer wärmedämmenden Isolationsschicht und einer im wesentlichen aus Kohlestoff bestehenden Innenauskleidung (18).

Mindestens die unteren 80% der Bodenisolation, vorzugsweise mindestens die unteren 90%, bestehen aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Vulkanascheschicht (12), die restliche Bodenisolation wird aus einer Leckbarriere (14) gebildet, welche die Vulkanasche gegen die Kohleauskleidung (18) durchdringende Badkomponenten abschirmt.



Elektrolysewanne

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Elektrolysewanne, insbesondere für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht und einer im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Innenauskleidung.

Für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid wird dieses in einer Fluoridschmelze gelöst, die zum grössten Teil aus Kryolith besteht. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium sammelt sich unter der Fluoridschmelze auf dem Kohleboden der Zelle, wobei die Oberfläche des flüssigen Aluminiums die Kathode bildet. In die Schmelze tauchen von oben Anoden ein, die bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen. An den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO_2 und CO verbindet. Die Elektrolyse findet in einem Temperaturbereich von etwa $940-970^\circ\text{C}$ statt.

Die durch den Elektrolyseprozess verbrauchte elektrische Energie kann in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden:

- Produktions- oder Reduktionsenergie
- Energieverluste

Der produktive Teil des Energieverbrauchs wird benötigt, um die Kationen zu metallischem Aluminium zu reduzieren. Dieser produktive Teil des Energieverbrauchs kann also nicht vermindert werden.

Die unproduktiven Energieverluste dagegen können in verschiedene Verluste aufgeteilt werden, die sich alle als Wärmeverluste an die Umgebung auswirken. Diese Wärmeverluste können kontrolliert werden und müssen auf ein Minimum gebracht werden.
5 den.

Dies kann durch die Verwendung von optimal geeigneten Materialien für die Stromleiter erfolgen, mit welchen der Spannungsabfall und damit die Energieverluste im elektrischen Stromkreis auf ein Minimum reduziert werden können.

- 10 Die beim Elektrolyseprozess erzeugte Wärme fließt immer zu kälteren Teilen der Wanne, von dort entweicht sie in die Umgebung und zieht so Energie vom Produktionsverfahren ab.

Um die Wärme nicht oder nur in geringem Masse durch die Wanne entweichen zu lassen, ist deshalb schon seit langer Zeit eine
15 Wärmeisolationsschicht in die äussere Stahlwanne eingebettet worden. Üblicherweise werden dabei Formkörper aus Diatomeenerde oder Molerstein verwendet. Neue Molersteine haben vorzügliche Isolationseigenschaften, sie sind jedoch gegenüber
20 findlich. Deshalb wird oft die innerste Schicht aus weniger empfindlichen, aber auch schlechter isolierenden Schamottesteinen hergestellt. Steine können leicht aufeinander gestapelt werden und derart können sowohl die Seitenwände als auch der horizontale Wannenboden problemlos isoliert werden.

- 25 Weiter ist vorgeschlagen worden, beispielsweise in den US-PS 4 001 104 und 4 052 288, anstelle von vorgeformten Steinen granuliert Isolationsmittel, wie z.B. Tonerde, einzusetzen. Granuliertes Material wird jedoch im allgemeinen nur für horizontale Schichten, d.h. die Isolation des Wannenbodens,
30 eingesetzt. Für die Isolierung der Wannenseitenwände dagegen werden zweckmässig nach wie vor Isoliersteine aufeinander geschichtet.

Tonerde ist gegenüber die Kohleauskleidung durchdringende Badkomponenten inert, aber das Wärmeisoliationsvermögen eines mit Tonerde ausgekleideten neuen Wannenbodens ist verhältnismässig gering.

- 5 Wenn eine Wanne ersetzt werden muss, wird die Auskleidung herausgebrochen und muss in den meisten Fällen verworfen werden. Beim Einsatz von Tonerde als Isolationsmittel ist es möglich, Aluminiumoxid aus der Bodenisolierung zu rezyklieren, falls in der entsprechenden Hütte die notwendigen Einrichtungen
10 gen vorhanden sind. Ganz allgemein kann gesagt werden, dass beim Einsatz von Tonerde als Bodenisolationsmittel einer Wanne solche Rezykliereinrichtungen ein wesentlicher Bestimmungsfaktor sind.

- Der Einsatz von Molersteinen und Tonerde als Isolationsmittel
15 stellt für eine Aluminiumhütte einen beträchtlichen Kostenfaktor dar, weil beide Materialien als teuer bezeichnet werden müssen. Weiter weisen Molersteine den Nachteil auf, dass sie ihre guten Eigenschaften in bezug auf die Wärmeisolation kontinuierlich verlieren, sobald sie von durch die Kohleaus-
20 kleidung eindringende Badkomponenten imprägniert werden. So kann eine Elektrolysewanne vor Ablauf eines Drittels ihrer normalen Lebensdauer beispielsweise von fünf Jahren den grössten Teil ihres thermischen Isolationsvermögens verlieren. Mit andern Worten heisst dies, dass die Elektrolysezelle während zwei bis drei
25 Jahren ohne wirksame Wärmeisolation läuft und so während langer Zeit beträchtliche Mengen von Energie in die Umgebung verpuffen.

- Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, eine Wärmeisolationsschicht für eine Elektrolysewanne zu schaffen, die
30 über die gesamte Lebensdauer der Wanne gute Isolations-eigen-

schaften aufweist, aber mit wesentlich geringerem Investitionsaufwand als die bisherigen Ausführungsformen hergestellt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass mindestens die unteren 80% der Bodenisolation aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Vulkanascheschicht, die restliche Bodenisolation aus einer Leckbarriere, welche die Vulkanasche gegen die Kohleauskleidung durchdringende Badkomponenten abschirmt, besteht.

- 10 Vulkanasche ist in zahlreichen Ländern als natürlicher Rohstoff in reichlichem Ausmass vorhanden und kann mit geringem Aufwand gewonnen werden. Die als grobes Granulat, mit einer natürlichen mittleren Korngrösse von 5 - 30 mm anfallende Vulkanasche ist leicht und porös. Sie weist in der Regel
- 15 auch die notwendige mechanische Festigkeit auf. Als besonders günstig hat sich die schwarze isländische Vulkanasche erwiesen, welche unverändert als Bodenisolation in die Wanne geschüttet und durch Stampfen und/oder Vibrieren mechanisch verdichtet werden kann.
- 20 Der Einsatz von Vulkanasche für die seitliche Isolation der Wanne wäre wohl möglich aber weniger günstig, weil
- zwischen die seitliche Stahlwand und die Kohle eingestampfte Vulkanasche eine zu grosse Porosität aufweist, oder
 - 25 - mit Hilfe eines Bindemittels geformte Steine aus Vulkanasche einen wesentlichen Teil ihres Isolationsvermögens verlieren.

Wegen deren gutem Isolationsvermögen wird die Vulkanascheschicht möglichst dick ausgebildet, so dass die verbleibende

30 Leckbarriere noch für ein optimales Wannenlebensalter hinreichend dick ausgebildet werden kann. Bevorzugt bestehen deshalb mindestens die unteren 90% der Bodenisolation aus Vulkanasche.

Auf die verdichtete Isolationsschicht aus Vulkanasche wird vorzugsweise pulverförmige Tonerde geschüttet, die auch für den Elektrolyseprozess zur Herstellung von Aluminium eingesetzt wird. Die vorhergehende Verdichtung der Vulkanasche
5 verhindert, dass Tonerde in grösserem Massstab einsickern und so die Isolationseigenschaften der Vulkanasche vermindern kann.

Eine dünn ausgebildete, ca. 3 - 6 cm dicke Tonerdeschicht ist für die Funktion als Leckbarriere hinreichend.

10 Zur weiteren Verbesserung der Leckbarriere kann zwischen Vulkanasche und Tonerde eine undurchlässige flexible Graphitmembran, welche mit einer dünnen Stahlfolie verbunden ist, eingelegt werden (vgl. TMS Paper No. LM 78-19 bzw. DE-OS 28 17 202).

15 Die erfindungsgemässe Ausgestaltung des Wannenbodens hat folgende Vorteile:

- Vulkanische Asche hat ungefähr die gleichen thermischen Eigenschaften wie Molersteine, deshalb haben grösstenteils mit vulkanischer Asche ausgekleidete Wannenböden
20 ein genügend grosses thermisches Isolationsvermögen.
- Vulkanische Asche ist ein äusserst billiges Naturprodukt, das in vielen Ländern der Welt ohne grossen Aufwand direkt abgebaut und nach dem Transport ohne weiteren Verarbeitungsaufwand in Wannen eingefüllt und mechanisch
25 verdichtet werden kann. Der nachfolgende Kostenvergleich zeigt die enorm hohen Kosteneinsparungen beim Einsatz von Vulkanasche (ohne Transportkosten):

Tabelle I

Isoliermaterial	Kosten
Molersteine	100%
Tonerde	120%
Vulkanasche	4%
Vulkanasche + 20% Tonerde	23%

- 5 - Die Verwendung einer dicken Schicht Vulkanasche und einer dünnen Leckbarriere, die vorzugsweise aus Tonerde besteht, erhöht die Lebensdauer der Wannenbodenisolation beträchtlich, wodurch Energie eingespart werden kann. Dies drückt sich insbesondere dadurch aus, dass die Energieverluste von alten Wannen praktisch denjenigen von neuen entsprechen:

Tabelle II

Isoliermaterial	Energieverluste $\left(\frac{\text{kWh}}{\text{kg Al}} \right)$	
	Neue Wannen	Alte Wannen (3-5 Jahre)
Molersteine	0,34	0,74
Tonerde	0,56	0,74
Vulkanasche + 20% Tonerde	0,41	0,45

Die oben stehenden Tabellen zeigen, dass der Einsatz von Vulkanasche mit einer daraufliegenden Aluminiumoxidschicht bei
 10 äusserst kostengünstiger Herstellung zu sehr gut thermisch isolierten Wannenböden führt, die auch bei fortgeschrittenem Alter ihre vorteilhaften Eigenschaften nicht verlieren.

Die einzige Figur zeigt einen schematischen vertikalen Teilschnitt durch eine Elektrolysewanne, wie sie zur Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse benutzt wird.

- 5 In eine Stahlwanne 10 ist eine Schicht von mechanisch verdichteter vulkanischer Asche 12 eingefüllt. Auf diese ca. 25 cm hohe Ascheschicht werden ca. 5 cm Tonerde 14 aufgeschüttet. Die Seitenwand der Stahlwanne 10 wird mit Moler- oder Schamottesteinen 16 isoliert. Schliesslich wird die
- 10 Kohleauskleidung 18, welche nicht dargestellte Kathodenbarren enthalten kann, eingesetzt.

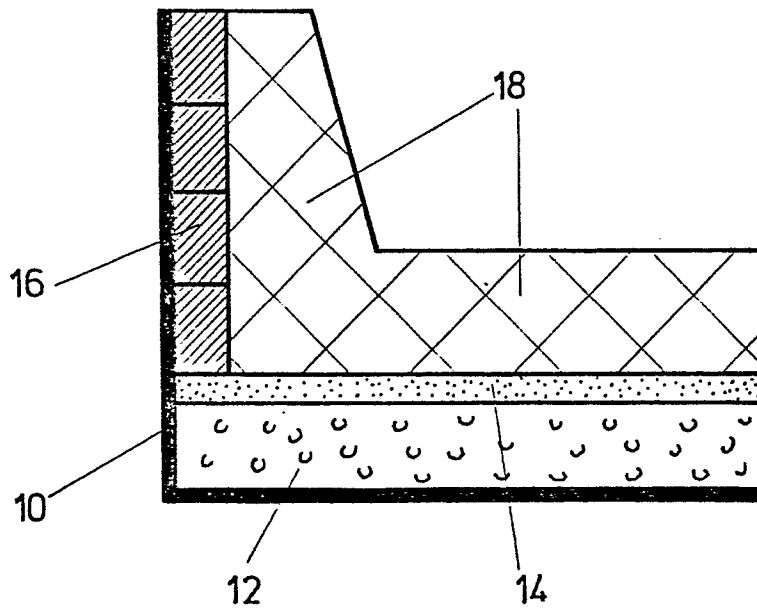
Patentansprüche

1. Elektrolysewanne, insbesondere für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht und einer im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Innenauskleidung,
5

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens die unteren 80% der Bodenisolation aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Vulkanascheschicht
10 (12), die restliche Bodenisolation aus einer Leckbarriere (14), welche die Vulkanasche gegen die Kohleauskleidung (18) durchdringende Badkomponenten abschirmt, bestehen.
- 15 2. Elektrolysewanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die unteren 90% aus einer Vulkanascheschicht (12) bestehen.
3. Elektrolysewanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Leckbarriere (14) aus pulverförmiger Tonerde besteht.
20
4. Elektrolysewanne nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine undurchlässige, flexible Graphitmembran, welche mit einer Trägerfolie aus Stahl verbunden ist, Vulkanasche (12) und Tonerde (14) trennt.

1/2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0063547

Nummer der Anmeldung

EP 82 81 0159

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 338 336 (J.M. SALA)		C 25 C 3/08
A	FR-A-2 388 901 (UNION CARBIDE)		
A	US-A-4 160 715 (D.L. KINOSZ)		
A	US-A-3 723 286 (L.F. HUNT)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 C 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-07-1982	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			