

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82810344.0

51 Int. Cl.³: **C 25 C 3/08**

22 Anmeldetag: 18.08.82

30 Priorität: 31.08.81 CH 5567/81

71 Anmelder: **SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG,**
CH-3965 Chippis (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.03.83
Patentblatt 83/10

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

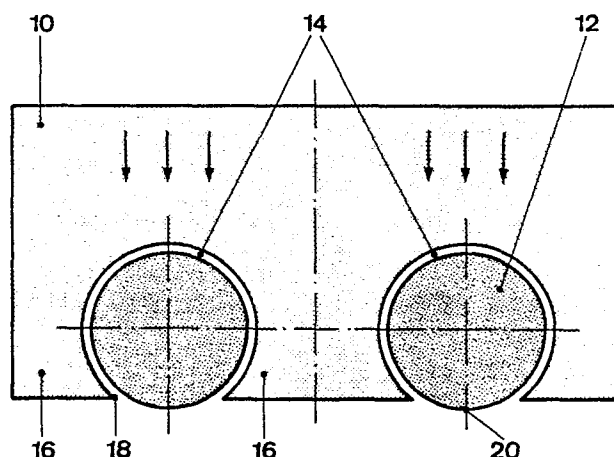
72 Erfinder: **Jemec, Raoul, Föhrenweg 26, CH-8121 Benglen**
(CH)

54 **Elektrolysewanne zur Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse und Verfahren zum Einsetzen der Eisenbarren.**

57 In jedem Kohlenstoffblock (10) der Innenauskleidung sind in dessen Längsrichtung über mindestens 20% der Länge, ausgehend von den Stirnseiten, in Arbeitsposition nach unten offene Nuten (14) ausgespart. Diese Nuten (14) entsprechen in bezug auf ihren Querschnitt bei 500-850°C exakt dem Querschnitt der auf dieselbe Temperatur erwärmten Eisenbarren (12).

Ein Teil des Gewichts der Kohlenstoffblöcke (10) ist ungefähr gleichmässig auf allen Eisenbarren (12) abgestützt, welche während des Elektrolyseprozesses entlang der ganzen unteren Seitenfläche bzw. Mantellinie (20) aus den Kohlenstoffblöcken (10) herausragen.

Zum Einsetzen der Eisenbarren (12) in einer Elektrolysewanne werden diese durch Barrenfenster in der Stahlwanne bei Umgebungstemperatur in den Innenraum der Elektrolysewanne geschoben.



EP 0 073 735 A2

Elektrolysewanne zur Herstellung von Aluminium mittels
Schmelzflusselektrolyse und Verfahren zum Einsetzen der
Eisenbarren

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Elektroly-
sewanne zur Herstellung von Aluminium mittels Schmelzfluss-
elektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer
wärmedämmenden Isolationsschicht und einer elektrisch lei-
tenden, gegen das schmelzflüssige Material beständigen In-
nenauskleidung aus in Querrichtung verlaufenden Kohlen-
stoffblöcken mit eingesetzten, beidseitig aus deren Stirn-
seiten herausragenden massiven Eisenbarren, sowie auf ein
Verfahren zum Einsetzen der Eisenbarren.

Für die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse von Alu-
miniumoxid wird dieses in einer Fluoridschmelze gelöst, die
zum grössten Teil aus Kryolith besteht. Das kathodisch ab-
geschiedene Aluminium sammelt sich unter der Fluoridschmel-
ze auf dem Kohlenstoffboden der Zelle, wobei die Oberfläche
des flüssigen Aluminiums die Kathode bildet. In die Schmel-
ze tauchen von oben Anoden ein, die bei konventionellen
Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Durch die
elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids entsteht Sau-
erstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO_2 und
 CO verbindet. Die Elektrolyse findet in einem Temperaturbe-
reich von etwa $940-970^\circ\text{C}$ statt.

Die Innenauskleidung von Elektrolysewannen besteht aus Koh-
lenstoffblöcken, in welchen mindestens ein durchgehender
oder in der Mitte getrennte Eisenbarren angeordnet ist. Um
zu einem möglichst geringen Spannungsabfall der Zelle bei-

zutragen, muss der elektrische Uebergangswiderstand zwischen Eisenbarren und Kohlenstoffblock möglichst klein sein.

Dem Fachmann sind verschiedene Arten zur Verbindung von
5 Kohlenstoffblock und Eisenbarren bekannt, beispielsweise

- Einstampfen mit einer Stampfmasse
- Eingiessen mit Gusseisen
- Einkleben.

Die Kohlenstoffblöcke und die Eisenbarren finden sich in
10 herkömmlichen Elektrolysewannen in verschiedensten Dimensionen in bezug auf Länge, Breite und Höhe sowie Nutformen.

Beim Erstellen der Verbindung zwischen Kohlenstoffblock und Eisenbarren ist heute die Technik des Eingiessens weit verbreitet. Die in die Nut des Kohlenstoffblockes eingelegten
15 Eisenbarren werden durch Umgiessen mit Gusseisen mit dem Kohlenstoff verbunden. Eisenbarren und Kohlenstoffblock werden gemeinsam vorgewärmt und nach dem Eingiessen auf die Umgebungstemperatur abgekühlt. Da die Wärmedehnung bzw. -kontraktion von Eisen ungefähr viermal grösser ist als
20 diejenige von Kohlenstoff, entsteht bei der Abkühlung zwischen Kohlenstoff und Gusseisen ein Spalt. Ist der mit einem Eisenbarren versehene Kohlenstoffblock in eine Elektrolysezelle eingebaut, so schliesst sich dieser Spalt erst während des Temperaturanstiegs bei der Inbetriebnahme der
25 Elektrolysezelle, womit der elektrische und mechanische Kontakt zwischen Eisen und Kohlenstoff verbessert wird.

Wird der durch die Kontraktion gebildete Spalt vor dem Erreichen der Arbeitstemperatur geschlossen, so kann der sich schneller ausdehnende Eisenbarren derart stark auf die Kohle der Kathodenelemente einwirken, dass in der Kathode Risse entstehen können.

Das Gusseisen weist den Nachteil auf, dass es eine verhältnismässig niedrige elektrische Leitfähigkeit hat. Weiter ist bei üblichen eingegossenen Eisenbarren der Anpressdruck im in Arbeitsposition obersten Bereich des Barrens oft ungenügend, so dass er nicht ausreicht, den erwünschten niedrigen elektrischen Uebergangswiderstand vom Kohlenstoff zum Eisen herzustellen. In diesem Fall fliesst der elektrische Strom nicht auf dem kürzesten Weg durch den Kohlenstoffboden der Elektrolysewanne, sondern macht einen Umweg, indem er nicht in die Deckfläche, sondern in die Seitenflächen des Eisenbarrens eintritt. Die beiden erwähnten Faktoren können einen Spannungsabfall, z.B. bis zu 0,1 Volt, bewirken, was sich in der Energiebilanz der Elektrolysezelle negativ niederschlägt. Schon vor einiger Zeit ist deshalb, wie im J. Electrochemical Technology, Vol. 5, No. 3-4 (1967), Seiten 152-154, beschrieben, versucht worden, einen Eisenbarren direkt mit dem Kohlenstoffblock in Verbindung zu bringen. Im Kohlenstoffblock wird ein dem Eisenbarren entsprechendes Loch ausgespart und dieser ohne Stampf-, Guss- oder Klebmasse hineingesteckt. Da aber in der verhältnismässig langen Zwischenzeit keine Schmelzflusselektrolysezellen zur Herstellung von Aluminium, die nach diesem Prinzip gebaut sind, bekannt geworden sind, hat sich das Verfahren offensichtlich nicht bewährt.

Nach dieser Publikation müsste der Eisenbarren bei Arbeitstemperatur satt an den Kohlenstoff anschliessen. In der Praxis lässt sich dies kaum durchführen. Während des Elektrolyseprozesses ist bei kleinsten Ungenauigkeiten entweder
5 der elektrische Uebergangswiderstand vom Graphit zum Eisen zu gross oder es entstehen im Graphitblock Risse, welche die Lebensdauer der Elektrolysewanne in untragbarem Masse erniedrigen.

Der Erfinder hat sich die Aufgabe gestellt, die erwähnten
10 Nachteile des Eingiessens von Eisenbarren in Kohlenstoffblöcke zu vermeiden, ohne die Lebensdauer der Elektrolysewanne zu beeinträchtigen, hingegen den Uebergangswiderstand vom Kohlenstoff zum Eisenbarren zu verkleinern.

Die Aufgabe wird in bezug auf die Elektrolysewanne erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass
15

- in jedem Kohlenstoffblock in dessen Längsrichtung über mindestens 20% der Länge, ausgehend von beiden Stirnseiten, in Arbeitsposition nach unten offene Nuten ausgespart sind, die in bezug auf den Querschnitt bei
20 500-850°C exakt dem Querschnitt der auf dieselbe Temperatur erwärmten Eisenbarren entsprechen,
- die in die Nuten eingesetzten, sich über mindestens 20% der Länge des Kohlenstoffblocks, ausgehend von den Stirnseiten, erstreckenden Eisenbarren während des
25 Elektrolyseprozesses entlang der ganzen unteren Seitenfläche bzw. Mantellinie aus dem Kohlenstoffblock herausragen, und
- ein Teil des Gewichts der Kohlenstoffblöcke ungefähr gleichmässig auf allen Eisenbarren abgestützt ist.

Versuche haben gezeigt, dass sich die Nut, bei üblichen Dimensionen von Kohlenstoffblock und Eisenbarren, an deren unteren Oeffnung um ungefähr 1 mm spreizen lässt, bevor die Rissbildung im Kohlenstoff einsetzt oder gar ein Kohlenstoffflappen abbricht. Eine gewisse Elastizität der Kohlenstoffblöcke ist beim Verankern der Eisenbarren ohne Eingiessen von wesentlicher Bedeutung.

Dies soll anhand der bevorzugten Temperatur von etwa 700°C gezeigt werden: Bei dieser Temperatur haben die Nut und der darin eingesetzte Eisenbarren exakt den gleichen Querschnitt, d.h. der Eisenbarren liegt entlang seines ganzen Umfangs satt auf dem Kohlenstoff, jedoch ohne darauf einen Druck auszuüben. Bei höheren Temperaturen, über 700°C, beispielsweise bei der Aluminiumelektrolyse-Temperatur von 940-970°C, drückt der Eisenbarren auf den Kohlenstoff. Dank der Elastizität der sich spreizenden Kohlenstofflappen entstehen jedoch keine Risse, wie dies bei der Ausbildung eines Loches statt einer Nut der Fall wäre.

Ein Teil des Gewichts der Kohlenstoffauskleidung ist ungefähr gleichmässig auf die aus den Kohlenstoffblöcken herausragenden Eisenbarren verteilt. Dadurch drücken diese Eisenbarren in Arbeitsposition auf den entsprechend geformten oberen Bereich der Nut, auch wenn der Querschnitt des Eisenbarrens kleiner als derjenige der Nut ist. Dieser Flächendruck hat zur Folge, dass ein möglichst kleiner Uebergangswiderstand vom Kohlenstoff zum Eisen in jenem Bereich entsteht, der dem die Kathode der Elektrolysezelle bildenden flüssigen Aluminium am meisten benachbart ist. Der

Der Spannungsabfall wird also in bezug auf zwei Faktoren minimalisiert:

- Uebergangswiderstand Kohlenstoff - Eisen
- Spannungsabfall in der Kohlenstoffauskleidung der Elektrolysewanne.

Die Eisenbarren können sich auf an sich bekannte Weise über die gesamte Länge der Kohlenstoffblöcke erstrecken oder in der Mitte, mit kleinerem oder grösserem Abstand, durchtrennt sein. Es ist bekannt, dass bei der Schmelzflusselektrolyse von Aluminium der grösste Teil des elektrischen Stromes im äusseren Bereich der Eisenbarren der Elektrolysewanne abfliesst. Es genügt deshalb, wenn die Eisenbarren von beiden Stirnseiten der Kohlenstoffblöcke her bis mindestens je 20% in bezug auf die Länge der Kohlenstoffblöcke zur Wannenmitte hin ausgebildet sind. Im Zentrum der Kohlenstoffblöcke können die Eisenbarren folglich bis zu 60% der Länge der Blöcke getrennt sein. Die Nuten können sich über die gesamte Länge des Kohlenstoffblockes oder über einen den Eisenbarren entsprechenden Teil davon erstrecken, wobei die Stirnwände von Eisenbarren und Nut durch einen vorzugsweise 0,5-1 cm breiten Hohlraum getrennt sind.

Die vorzugsweise etwa 0,5-1,5 cm aus der Bodenfläche der Kohlenstoffblöcke herausragenden Eisenbarren und die entsprechend ausgesparte Nut können jede zweckmässige geometrische Form haben. Bevorzugt haben jedoch Eisenbarren und entsprechende Nut, mindestens in ihrem in bezug auf die Arbeitsposition oberen Bereich, abgerundete Querschnitte. Dies bringt den wesentlichen Vorteil, dass beim Spreizen der den Eisenbarren seitlich umgebenden Lappen des Kohlenstoffblocks die Kerbwirkung herabgesetzt wird, d.h. bei im

oberen Bereich abgerundeten Nuten setzt die Rissbildung erst bei grösserem Druck durch den Eisenbarren ein, als dies bei eckig ausgebildeten Nuten der Fall wäre.

Insbesondere Eisenbarren mit kreisrundem Querschnitt und
5 entsprechend geformte Nuten sind vorteilhaft, weil

- runde Barren die kleinste Oberfläche bei konstantem Querschnitt haben, was gleiche elektrische Leitfähigkeit bei geringeren Wärmeverlusten bedeutet,
- die Festigkeit des Blockes wesentlich erhöht wird, da
10 keine Kerbwirkung vorhanden ist,
- wegen des höheren maximalen Anpressdrucks der elektrische Kontaktwiderstand vom Kohlenstoff zum Eisen verringert werden kann,
- aus der Stahlwanne einfache runde Barrenfenster ausgespart werden können, die mit vorfabrizierten Materialien leicht zu verdichten sind, und
15
- die Fertigung der Barren besonders einfach ist.

Das wesentliche Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens zum Einsetzen der Eisenbarren in einer Elektrolysewanne mit
20 entsprechend ausgesparten in Arbeitsposition nach unten offenen Nuten besteht darin, dass die Eisenbarren durch Barrenfenster in der Stahlwanne bei Umgebungstemperatur in den Innenraum der Elektrolysewanne geschoben werden.

Zweckmässig haben diese Barrenfenster die gleiche geometrische Form wie der Querschnitt der Eisenbarren. Vorzugsweise
25 sind diese Barrenfenster nur wenig, insbesondere 0,5-2 cm, grösser als die linearen Dimensionen der Eisenbarrenquerschnitte, d.h. die Eisenbarren werden mit nur wenig Spiel

durch die Barrenfenster in das Wanneninnere geführt. In diesem Fall sind die Fugen einfach abdichtbar.

Sind die Eisenbarren mindestens im unteren Bereich rechteckig oder sich nach oben verjüngend ausgebildet, so können sie, entsprechend den ausgeformten Nuten, auf die Isolations-
5 schicht gelegt werden. Anschliessend wird der Kohlenstoffblock auf sie abgesenkt.

Bevorzugt werden jedoch bei allen Barrenquerschnitten, bei im Querschnitt runden Eisenbarren ist dies aus geometrischen Gründen meist notwendig, die Kohlenstoffblöcke bis
10 wenig, beispielsweise etwa 0,5-2,5 cm, über die Isolations-
schicht abgesenkt, dann die Eisenbarren in die Nuten geschoben, und schliesslich die Kohlenstoffblöcke vollständig abgesenkt. Diese liegen nun auf den Eisenbarren, die aus
15 den Nuten herausragen.

Die Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die einzige Figur zeigt einen schematischen Vertikalschnitt durch einen Kohlenstoffblock mit zwei Eisenbarren in Arbeitsposition, jedoch vor dem vollständigen Absenken.
20

Der im Querschnitt rechteckige Kohlenstoffblock 10 enthält die parallel in Längsrichtung verlaufenden runden Eisenbarren 12 in entsprechend ausgeformten, nach unten teilweise offenen Nuten 14. Je zwei Lappen 16 des Kohlenstoffblocks
25 10 umfassen die Eisenbarren 12 U-förmig. Wenn die Eisenbarren 12 bei Arbeitstemperatur einen Druck auf den Kohlenstoffblock 10 ausüben, wird dieser aufgefangen, indem die

Lappen 16 entsprechend auseinander gespreizt werden. Die Kanten 18 dieser Lappen 16 sind bevorzugt abgerundet oder abgeschnitten.

Nach dem vollständigen Absenken liegt der in die Elektrolysewanne eingesetzte Kohlenstoffblock 10 entlang der Mantellinien 20 der Eisenbarren 12 auf der nicht gezeichneten Isolationsschicht. Dadurch werden die Eisenbarren 12 in ihrem oberen Bereich flächenförmig auf den entsprechenden Bereich der Nuten 14 gedrückt, der Uebergangswiderstand vom Kohlenstoff zum Eisen ist dadurch minimal. Der elektrische Gleichstrom kann auf direktem Weg von der Deckfläche des Kohlenstoffblocks 10 und mit geringem Uebergangswiderstand in Richtung der Pfeile zum Eisenbarren 12 fliessen.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Eisenbarren müssen nicht mehr eingegossen, eingeklebt oder eingestampft werden, sondern können einfach durch Barrenfenster in eine entsprechende, nach unten offene Nut des Kohlenstoffblocks eingeschoben werden. Das bedeutet Ersparnisse in bezug auf Energie, Material, Zeitaufwand, Equipment und Werkstatt.
- Der Kohlenstoffblock ist nicht mehr den Gefahren des Eingiessens ausgesetzt, die beim Transport, Vorwärmen, Eingiessen und Manipulieren auftreten.
- 25 - Der Spannungsabfall des Elektrolyseprozesses im kathodischen Teil kann bis zu 0,1 Volt vermindert werden.

Patentansprüche

1. Elektrolysewanne zur Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht und
5 einer elektrisch leitenden, gegen das schmelzflüssige Material beständigen Innenauskleidung aus in Querrichtung verlaufenden Kohlenstoffblöcken mit eingesetzten, beidseitig aus deren Stirnseiten herausragenden massiven Eisenbarren,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
- in jedem Kohlenstoffblock (10) in dessen Längsrichtung über mindestens 20% der Länge, ausgehend von beiden Stirnseiten, in Arbeitsposition nach unten offene Nuten (14) ausgespart sind, die in bezug auf den
15 Querschnitt bei 500-850°C exakt dem Querschnitt der auf dieselbe Temperatur erwärmten Eisenbarren (12) entsprechen,
 - die in die Nuten (14) eingesetzten sich über mindestens 20% der Länge des Kohlenstoffblocks, ausgehend
20 von den Stirnseiten, erstreckenden Eisenbarren (12) während des Elektrolyseprozesses entlang der ganzen unteren Seitenfläche bzw. Mantellinie (20) aus dem Kohlenstoffblock (10) herausragen und
 - ein Teil des Gewichts der Kohlenstoffblöcke (10)
25 ungefähr gleichmässig auf allen Eisenbarren (12) abgestützt ist.

2. Elektrolysewanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Querschnitt der Nuten (14) in den auf etwa 700°C erwärmten Kohlenstoffblöcken (10) exakt dem Querschnitt der auf dieselbe Temperatur erwärmten Eisenbarren (12) entspricht.
3. Elektrolysewanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisenbarren (12) während des Elektrolyseprozesses 0,5-1,5 cm aus der Bodenfläche der Kohlenstoffblöcke (10) herausragen.
4. Elektrolysewanne nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nuten (14) in den Kohlenstoffblöcken (10) und die entsprechenden Eisenbarren (12) mindestens in ihrem - in bezug auf die Arbeitsposition - oberen Bereich abgerundete Querschnitte haben.
5. Elektrolysewanne nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Querschnitt von Nuten (14) und Eisenbarren (12) kreisrund ist.
6. Elektrolysewanne nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrenfenster in der Stahlwanne die gleiche geometrische Form wie der Querschnitt der Eisenbarren (12) haben.
7. Elektrolysewanne nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrenfenster nur wenig, vorzugsweise 0,5-2 cm grösser sind als die linearen Dimensionen der Eisenbarrenquerschnitte.

8. Verfahren zum Einsetzen der Eisenbarren in einer Elektrolysewanne nach mindestens einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisenbarren (12) durch Barrenfenster in der Stahlwanne bei Umgebungstemperatur in den Innenraum der Elektrolysewanne geschoben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei im unteren Teil rechteckigen oder sich nach oben verjüngenden Eisenbarren (12) die Kohlenstoffblöcke (10) auf die entsprechend den Nuten (14) angeordneten Eisenbarren (12) abgesenkt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffblöcke (10) vorerst bis wenig, vorzugsweise etwa 0,5-2,5 cm, über die Isolationsschicht abgesenkt, dann die Eisenbarren (12) in die Nuten (14) geschoben, und schliesslich die Kohlenstoffblöcke (10) vollständig abgesenkt werden.

91/1

0073735

