

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83810282.0

51 Int. Cl.³: C 25 C 3/08

22 Anmeldetag: 24.06.83

30 Priorität: 12.07.82 CH 4249/82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

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

71 Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

CH-3965 Chippis(CH)

72 Erfinder: Zollinger, Max
Gerberacherweg 17
CH-8820 Wädenswil(CH)

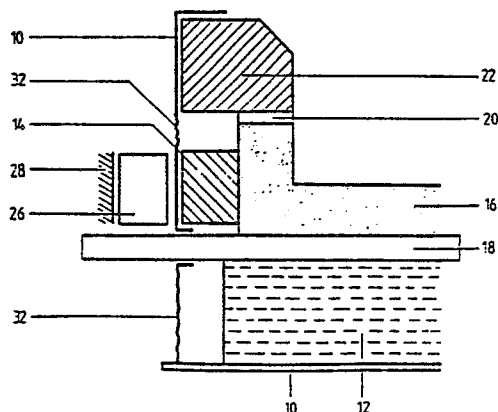
72 Erfinder: Jemec, Raoul
Föhrenweg 26
CH-8121 Benglen(CH)

54 **Kathodenwanne einer Aluminiumelektrolysezelle.**

57 Eine Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium umfasst eine Kathodenwanne mit einer von Metallbauteilen getragenen bzw. gestützten äusseren Stahlwanne (10), einer wärmedämmenden Isolationsschicht (12,14) und einer elektrisch leitenden, gegen das schmelzflüssige Aluminium und den Elektrolyten beständigen Innenauskleidung (16,22) aus Kohlenstoff.

Im Bereich des Elektrolyten ist eine horizontal umlaufend angeordnete, die Kohlenstoffauskleidung in einen unteren (16) und einen oberen Teil (22) trennende Schicht angeordnet. Diese Schicht (20) besteht aus einem bei Temperaturen bis zu 1000°C beständigen, gegen den Elektrolyten resistenten Material von wesentlich geringerer Scherfestigkeit als diejenige der Kohlenstoffauskleidung.

Fig. 2



Kathodenwanne einer Aluminiumelektrolysezelle

Die Erfindung bezieht sich auf eine Kathodenwanne einer
5 Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium,
bestehend aus einer von Metallbauteilen getragenen bzw. ge-
stützten äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isola-
tionsschicht und einer elektrisch leitenden, gegen das
schmelzflüssige Aluminium und den Elektrolyten beständigen
10 Innenauskleidung aus Kohlenstoff.

Für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektro-
lyse von Aluminiumoxid wird dieses in einer Fluoridschmelze
gelöst, die zum grössten Teil aus Kryolith besteht. Das ka-
15 thodisch abgeschiedene Aluminium sammelt sich unter der
Fluoridschmelze auf dem Kohleboden der Zelle, wobei die
Oberfläche des flüssigen Aluminiums die Kathode bildet. In
den Elektrolyten tauchen von oben Anoden ein, die bei kon-
ventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen.
20 An den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zer-
setzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem
Kohlenstoff der Anoden zu CO_2 und CO verbindet. Die Elek-
trolyse findet in einem Temperaturbereich von etwa 940 bis
970°C statt.

25

Die Kohlenstoffauskleidung erfährt im Verlaufe der Be-
triebsdauer eine bedeutsame Volumenzunahme. Diese wird
durch das Eindringen von Komponenten, die aus dem Elektro-
lyten stammen, verursacht. Unter Komponenten werden bei-
30 spielsweise Natrium oder Salze, aus denen die Fluorid-
schmelze zusammengesetzt ist, sowie chemische Verbindungen,

die durch nicht näher bekannte Reaktionen aus der Fluoridschmelze entstanden sind, verstanden.

Weiter sind insbesondere zwei wesentliche Einflussfaktoren, 5 welche das Aufquellen der Kathodenkohle im Betrieb steuern, bekannt:

- Die angelegte Stromdichte: Je grösser die Stromdichte, umso grösser ist die Volumenzunahme.

10

- Die Qualität des Kohlenstoffs: Je höher der Graphitisierungsgrad, desto kleiner ist die Volumenzunahme.

Die aufquellende Kohlenstoffauskleidung drückt auf die 15 thermische Isolation und damit indirekt auf die Stahlwanne. Diese kann dadurch nichtreversible Verformungen erleiden, die sie bis in den plastischen Bereich des Stahles beanspruchen und zum Reißen bringen können.

20 Die Neigung zur Aufwölbung des Kohlenstoffbodens steigt mit zunehmendem Zellenalter; bei der Aufwölbung entstehen Risse. Das flüssige Aluminium kann dann durch diese Risse eindringen und die eisernen Kathodenbarren, welche den elektrischen Gleichstrom abführen, angreifen. Die Zerstörung der Auskleidung der Zelle kann soweit fortschreiten, 25 dass das flüssige Aluminium aus der Zelle ausfliesst. In diesem Fall muss die Zelle im allgemeinen vorzeitig ausser Betrieb gesetzt werden. Dies führt zu teuren Reparaturen; ausserdem erleidet man durch den Stillstand der Zelle einen 30 Produktionsverlust.

Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, durch das Anbringen von Versteifungen auf der Stahlwanne Verformungen und Risse im Kohlenstoffboden zu vermeiden. Diese konnten jedoch üblicherweise nicht verhindert, sondern lediglich
5 vermindert werden. Weiter stellen Versteifungen einen wesentlichen wirtschaftlichen Nachteil dar, die Zelle wird verteuert und das Gesamtgewicht der Kathodenwanne erheblich erhöht.

10 Andere Anstrengungen hatten das Ziel, die Tränkung der Kohlenstoffauskleidung mit Elektrolytkomponenten und die daraus resultierenden Volumenvergrößerungen zu beseitigen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich diese Volumenvergrößerung nicht vermeiden lässt und als unabdingbare
15 Voraussetzung hingenommen werden muss. In der DE-AS 26 33 055 wird vorgeschlagen, in der Stahlwanne eine Ausbuchtung auszuformen. Diese umfasst einen mit einem ersten, leicht verformbaren Material und einem zweiten, erst bei grösseren Kräften verformbaren Material vollständig gefüll-
20 ten Stauraum zur Aufnahme des Bodens der Kohlenstoffauskleidung, welcher sich während des Betriebes in horizontaler Richtung ausdehnt. Das zweite Material weist solche mechanische Eigenschaften auf, dass die Kräfte ohne dauernde Verformung und/oder Rissbildung auf den ausgebuchteten
25 Stahlmantel übertragen werden. Die auf den Boden der Kohlenstoffauskleidung einwirkenden Gegenkräfte vermindern dessen Aufwölbung und Durchsetzen mit Rissen.

Obwohl die nach dem Stand der Technik vorgeschlagenen Lö-
30 sungen, insbesondere diejenige der oben genannten DE-AS 26 33 055, teilweise Abhilfe bringen, bestehen für Elektro-

lysezellen mit extrem hohen Stromstärken noch erhebliche Probleme.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, ein neues
5 Konzept für eine Kathodenwanne einer Schmelzflusselektro-
lysezelle zur Herstellung von Aluminium zu schaffen, das in
Zellen aller Grössenordnungen unkontrollierte Deformationen
verhindern kann, ohne dass der Zelle Schaden in Form von
Rissbildung zugefügt wird. Das Konzept soll weiter mit ge-
10 ringen Investitionskosten auskommen und flexibel anwendbar
sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch eine aus-
schliesslich im Bereich des Elektrolyten horizontal umlauf-
15 end angeordnete, die Kohlenstoffauskleidung in einen
untern und einen oberen Teil trennende Schicht aus einem bei
Temperaturen bis zu 1000°C beständigen, gegen den Elektro-
lyten resistenten Material von wesentlich geringerer Scher-
festigkeit als diejenige der Kohlenstoffauskleidung.

20

Nach diesem Konzept ist die Seitenwand der Kohlenstoffaus-
kleidung geteilt. Das elektrische Feld zwischen den Katho-
denbarren und den Anoden verläuft durch den Boden und den
unteren Teil der Seitenwand der Kohlenstoffauskleidung.
25 Durch den oberhalb der Schicht mit geringer Scherfestigkeit
liegenden Teil der Seitenwand der Kohlenstoffauskleidung
dagegen fliesst praktisch kein elektrischer Strom. Deshalb
quillt der untere Teil der Kohlenstoffauskleidung wesent-
lich stärker auf als der obere Teil. Die dadurch entstehen-
30 den Spannungen werden aufgefangen, indem die Schicht mit
geringer Scherfestigkeit reisst. Da sie vollständig im Be-

reich des schmelzflüssigen Elektrolyten liegen muss, kann kein flüssiges Aluminium in die gebildeten Risse eintreten.

- 5 Die als Sollbruchstelle bezeichnete Rissstelle in der Schicht mit geringer Scherfestigkeit ist selbstheilend, der in den Riss eindringende schmelzflüssige Elektrolyt kühlt sich im äusseren Bereich der Wandung so stark ab, dass er erstarrt und so das Ausfliessen des Elektrolyten ver-
10 hindert.

Die Selbstheilung der Sollbruchstelle kann verbessert werden, indem unmittelbar ausserhalb der Schicht mit geringer Scherfestigkeit und dem Bereich der unten anschliessenden
15 Kohlenstoffauskleidung eine sich in Richtung der Seitenwand der äusseren Stahlwanne erstreckende Auffangzone aus sehr gut wärmeleitendem Material angeordnet ist. Damit kann die vom in den Riss eintretenden Elektrolyten abgegebene Wärme rascher abgeführt werden, die Selbstheilung durch Erstarren
20 erfolgt rascher. Zweckmässig ist die obere Begrenzung dieser Auffangzone auf ungefähr gleichem Niveau wie die obere Begrenzung der Schicht mit geringer Scherfestigkeit. Die Auffangzone ist jedoch dicker als diese Schicht, sie ist vorteilhaft zwei bis dreimal so dick wie die Schicht mit
25 geringer Scherfestigkeit. Für die rasche Abfuhr der Wärme in der Auffangzone sind insbesondere metallische Werkstoffe sehr gut geeignet, beispielsweise Stahlwolle oder Aluminiumspäne.

- 30 Damit die Rissbildung stets im erwünschten Bereich erfolgt, ist die Scherfestigkeit der Schicht, welche die Kohlen-

stoffauskleiung in einen unteren und oberen Teil trennt, vorzugsweise mindestens fünfmal kleiner als diejenige von Kohlenstoff.

- 5 Die Dicke dieser Schicht mit geringer Scherfestigkeit liegt in der Praxis zweckmässig zwischen 2 und 15 cm, vorzugsweise zwischen 5 und 10 cm.

Die die Kohlenstoffauskleidung in zwei Teile trennende
10 Schicht wird zweckmässig aus vorgefabrizierten Blöcken aufgebaut. Die Materialien für diese Blöcke müssen die drei Anforderungen der Temperaturbeständigkeit, der Resistenz gegenüber dem Elektrolyten und der geringen Scherfestigkeit erfüllen. In der Praxis können für die Herstellung der
15 Blöcke geschäumter Kohlenstoff, geschäumte keramische Materialien und komprimierte Kohlefaserschichten eingesetzt werden.

Die Schicht mit geringer Scherfestigkeit wird oben zweck-
20 mässig mit einem bekannten Kleber an die Kohlenstoffauskleidung geklebt und unten über einen Kohlenstoffilz auf die Kohlenstoffauskleidung gelegt. Der komprimierte Kohlenstoffilz ist vorzugsweise zwischen 5 und 15 mm dick und seinerseits an den unteren Teil der Kohlenstoffauskleidung
25 geklebt.

Soll der untere Teil der Kohlenstoffauskleidung weniger rasch aufquellen, so kann dieser untere Teil stärker graphitisiert werden.

30

Weiter hat es sich als vorteilhaft erwiesen, im Bereich des Bodens der Kohlenstoffauskleidung plastisch verformbare Me-

tallteile oder spröde poröse Materialien anzuordnen, welche bei einer Ausdehnung dieses Bodens einen nahezu konstanten Widerstand erzeugen. Die Angriffsfläche dieser sogenannten "Crunchelemente" liegt vorzugsweise oberhalb der Kernzone
5 des Bodens der Kohlenstoffauskleidung. Damit wird die Ausbildung von Rissen und unzulässigen Deformationen verhindert. Der negative Einfluss von allfällig im Bereich des Bodens der Kohlenstoffauskleidung vorhandenen Rissen wird zweckmässig dadurch vermindert bzw. verhindert, dass die
10 eingesetzten "Crunchelemente" mit bekannten Mitteln vorgespannt werden.

Als plastisch verformbare Metallteile werden zweckmässig hochgestellte Rohre bzw. Rohrpakete verwendet. Anstelle der
15 hochgradig plastischen Metalle ist auch die Verwendung von relativ spröden Materialien mit unzähligen kleinsten Hohlräumen eine vorzugsweise Ausführungsform der "Crunchelemente". Beim Zermahlen eines solchen Materials brechen die von Auge kaum sichtbaren Materialbrücken eine nach der an-
20 deren ein, während die restlichen, noch intakten Zonen einen nahezu konstanten Widerstand gegen den sich ausdehnenden unteren Teil der Kohlenstoffauskleidung bieten.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert. Es
25 zeigen schematisch:

Fig. 1 eine aufgeschnittene perspektivische Darstellung des Seitenbereichs einer Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium,

30 Fig. 2 einen Vertikalschnitt durch den Seitenbereich einer Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium,

Fig. 3 einen teilweisen Vertikalschnitt im Bereich einer Schicht mit geringer Scherfestigkeit, nach dem ersten Reissen,

Fig. 4 einen Ausschnitt wie Fig. 3 nach dem x-ten Reissen,
5 und

Fig. 5 einen Ausschnitt wie Fig. 3 und 4 nach dem Durchriss der Schicht mit geringer Scherfestigkeit.

Eine Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium hat eine äussere Stahlwanne 10. Darin eingebettet ist die untere Isolation 12 und die seitliche Isolation 14. Auf der den Unterbau bildenden unteren Isolation 12 ist der untere Teil 16 der Kohlenstoffauskleidung mit eingegossenen bzw. eingebetteten, eisernen Kathodenbarren 18 angeordnet. Auf dem horizontal begrenzten Randbereich des unteren Teils 16 der Kohlenstoffauskleidung ist die etwa 8 cm dicke Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit angeordnet. Zwischen dieser Schicht 20 und dem unteren Teil 16 der Kohlenstoffauskleidung liegt - nicht sichtbar - eine Unterlage aus Kohlenstofffilz, welcher am unteren Teil 16 der Kohlenstoffauskleidung angeklebt ist.

Auf der Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit ist der obere Teil 22 der Kohlenstoffauskleidung angeklebt, er überragt den unteren Teil seitlich. Den obersten Bereich bilden Steinblöcke 24, womit ein isolierendes, gegen Sauerstoffeinwirkung schützendes Wannenbord gewährleistet ist.

Innerhalb der Stahlwanne 10, auf der Höhe des oberen Bereichs des Bodens der Kohlenstoffauskleidung sind vorgespannte "Crunchelemente" 26 angeordnet, die von einer Ausbuchtung der Stahlwanne 10 gestützt werden.

Die "Crunchelemente" 26 setzen dem sich ausdehnenden unteren Teil 16 der Kohlenstoffauskleidung einen konstanten, wegunabhängigen Widerstand entgegen.

- 5 Zwischen der seitlichen Isolation 14 und dem oberen Teil 22 der Kohlenstoffauskleidung ist eine als Auffangzone 30 ausgestaltete, sehr gut wärmeleitende Schicht ausgebildet. Sie geht in vertikaler Richtung, nach unten, über die Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit hinaus und erstreckt sich
10 teilweise entlang des unteren Teils 16 der Kohlenstoffauskleidung.

In Fig. 2 ist ein Teil des Seitenbereichs der Stahlwanne 10 durch eine flexible Wand 32 ersetzt. Dazu können beispielsweise
15 weise Gewebe aus Kohlefasern, die in Schichtbauweise mit Metallfolien kombiniert sind, eingesetzt werden. Die außerhalb der flexiblen Wand 32 angeordneten, vorgespannten "Crunchelemente" 26 bestehen, wie in Fig. 1, aus Paketen von plastisch verformbaren, vertikal angeordneten Rohren.
20 Gegen aussen werden die "Crunchelemente" 26 von einem festen Widerlager 28 gestützt. Zwischen der flexiblen Wand 32 und der seitlichen Isolation kann eine Gleitschicht angeordnet werden.

- 25 Fig. 3 zeigt einen auf einem Kohlestoffilz 34 liegenden Kohleschaumblock 20 mit geringer Scherfestigkeit. Wegen unterschiedlicher Ausdehnung des unteren Teils 16 und des oberen Teils 22 der Kohlenstoffauskleidung ist die Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit ein erstes Mal gerissen,
30 flüssiger Elektrolyt ist eingedrungen und teilweise erstarrt.

In der Darstellung nach Fig. 3 ist die Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit einmal, nach Fig. 4 bereits mehrmals gerissen. Der Kohlefilz 34 hat sich nach dem mehrmaligen Reissen teilweise aufgelöst und der erstarrte Elektrolyt 36
5 ist weiter nach aussen vorgedrungen.

In Fig. 5 schliesslich ist der erstarrte Elektrolyt vollständig durch die Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit nach aussen durchgedrungen und in der Auffangzone 30 er-
10 starrt.

Die Fig. 3 bis 5 zeigen - an hand von Elektrolysezellen mit unterschiedlichen Dimensionierungen der einzelnen Bauteile - deutlich den selbstheilenden Effekt der Sollbruchstelle:
15 Die den Schmelzflusselektrolyten und das abgeschiedene flüssige Aluminium enthaltende Wanne kann nur an einer Stelle, der Schicht 20 mit geringer Scherfestigkeit, reissen. In diesem Bereich befindet sich nur schmelzflüssiger Elektrolyt, kein Metall. Der durch Risse in dieser Schicht
20 austretende Elektrolyt erstarrt und obwohl er sich zunehmend nach aussen fortsetzt, wirkt er immer selbstheilend, indem das erstarrte Material das nachfliessende am weiteren Austreten hindert.

Patenansprüche

1. Kathodenwanne einer Schmelzflusselektrolysezelle zur
5 Herstellung von Aluminium, bestehend aus einer von Metallbauteilen getragenen bzw. gestützten äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht und einer elektrisch leitenden, gegen das schmelzflüssige Aluminium und den Elektrolyten beständigen Innenaus-
10 kleidung aus Kohlenstoff,

gekennzeichnet durch

- 15 eine ausschliesslich im Bereich des Elektrolyten horizontal umlaufend angeordnete, die Kohlenstoffauskleidung in einen untern (16) und einen oberen Teil (22) trennende Schicht (20) aus einem bei Temperaturer bis zu 1000°C beständigen, gegen den Elektrolyten resistenten Material von wesentlich geringerer Scherfestigkeit
20 als diejenige der Kohlenstoffauskleidung.

2. Kathodenwanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Scherfestigkeit der die Kohlenstoffauskleidung trennenden Schicht (20) mindestens fünfmal kleiner als
25 diejenige der Kohlenstoffauskleidung ist.

3. Kathodenwanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (20) mit geringer Scherfestigkeit 2 - 15 cm, vorzugsweise 5 - 10 cm, be-
30 trägt.

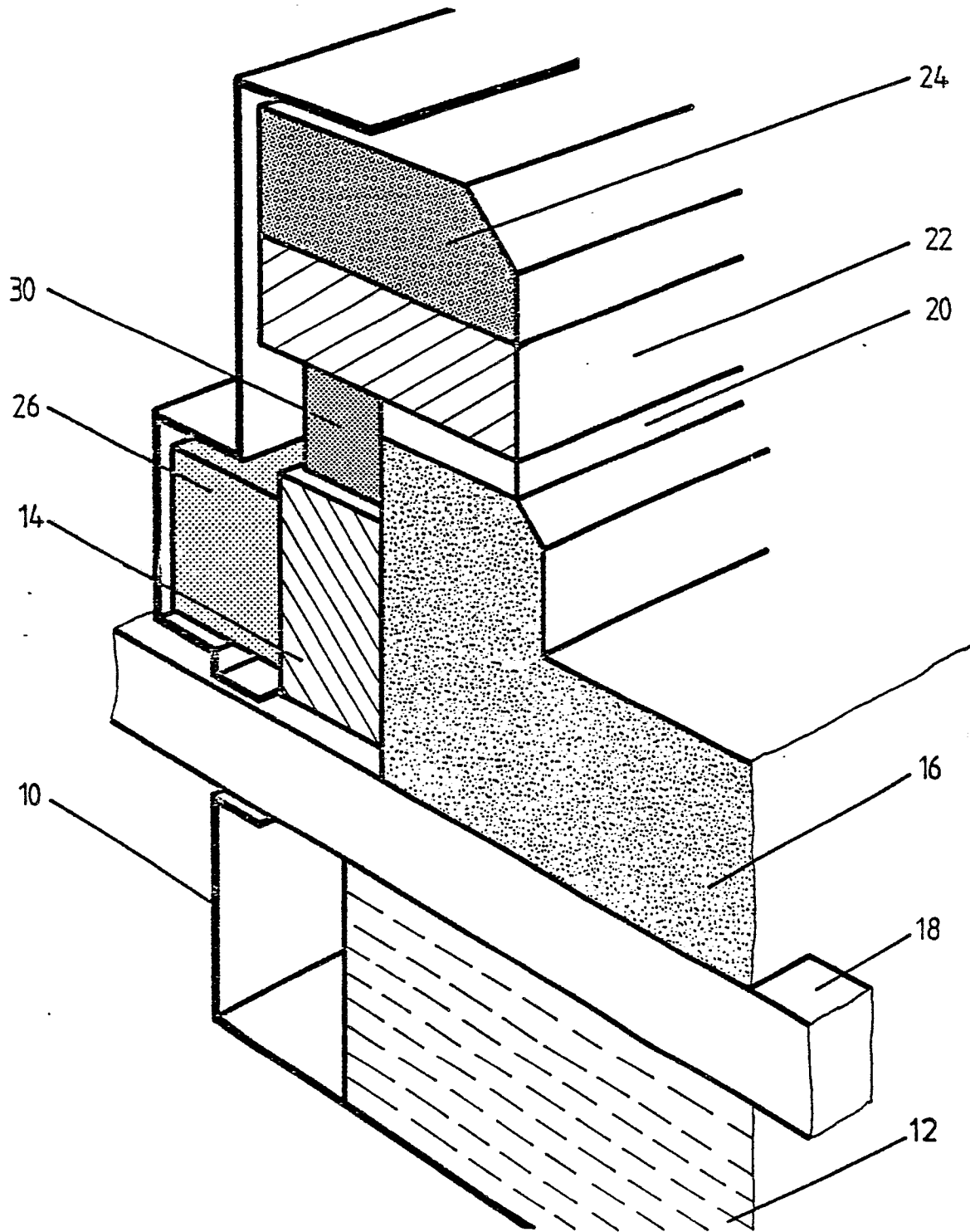
4. Kathodenwanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (20) mit geringer Scherfestigkeit aus geschäumtem Kohlenstoff, Kohlefaserschichten oder geschäumtem keramischem Material besteht.
5. Kathodenwanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (20) mit geringer Scherfestigkeit mit einem bekannten Kleber an den oberen Teil (22) der Kohlenstoffauskleidung geklebt und über einen Kohlenstoffilz (34) auf dem unteren Teil (16) der Kohlenstoffauskleidung liegt.
6. Kathodenwanne nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der komprimierte Kohlenstoffilz (34) 5 - 15 mm dick und mit einem bekannten Kleber auf den unteren Teil (16) der Kohlenstoffauskleidung geklebt ist.
7. Kathodenwanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar ausserhalb der Schicht (20) mit geringer Scherfestigkeit und teilweise dem unten anschliessenden unteren Teil (16) der Kohlenstoffauskleidung eine sich in Richtung der Seitenwand der äusseren Stahlwanne (10) erstreckende Auffangzone (30) aus sehr gut wärmeleitendem Material angeordnet ist, wobei die Höhe dieser Auffangzone (30) vorzugsweise das zwei- bis dreifache der Dicke der Schicht (20) mit geringer Scherfestigkeit beträgt.
8. Kathodenwanne nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Auffangzone (30) aus Stahlwolle oder Aluminiumspänen besteht.

9. Kathodenwanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass der untere Teil (16) der Kohlenstoffauskleidung stärker graphitisiert ist als deren oberer Teil (22).

10. Kathodenwanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich des Bodens des unteren Teils (16) der Kohlenstoffauskleidung, vorzugsweise oberhalb von dessen Kernzone, einen nahezu konstanten, wegunabhängigen Widerstand erzeugende, vorzugsweise vorgespannte "Crunchelemente" (26) in Form von plastisch verformbaren Metallrohren oder spröden porösen Materialien angeordnet sind.

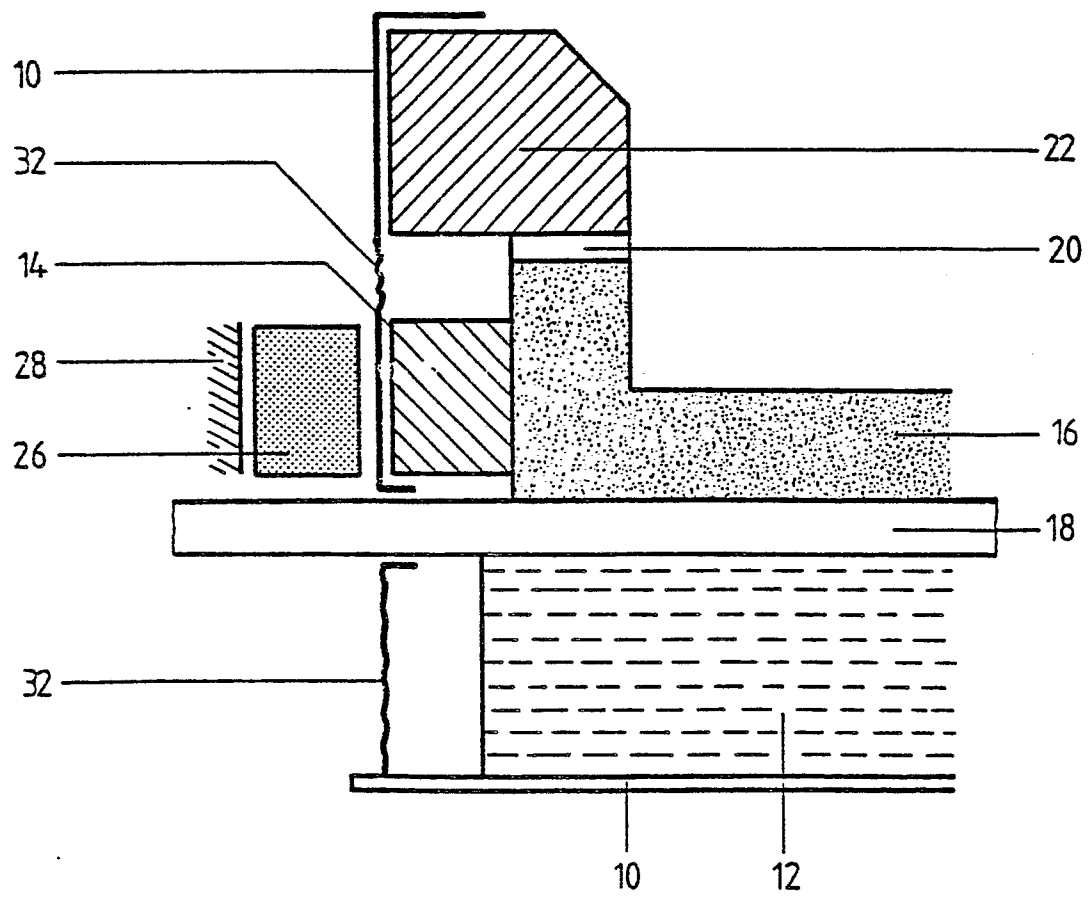
1/3

Fig. 1



2/3

Fig. 2



3/3

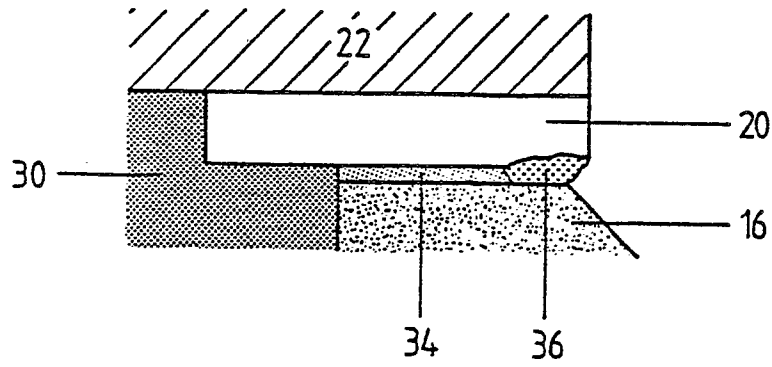


Fig. 3

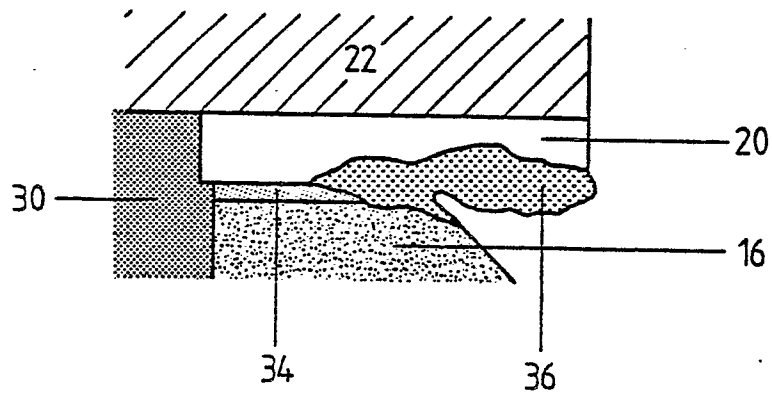


Fig. 4

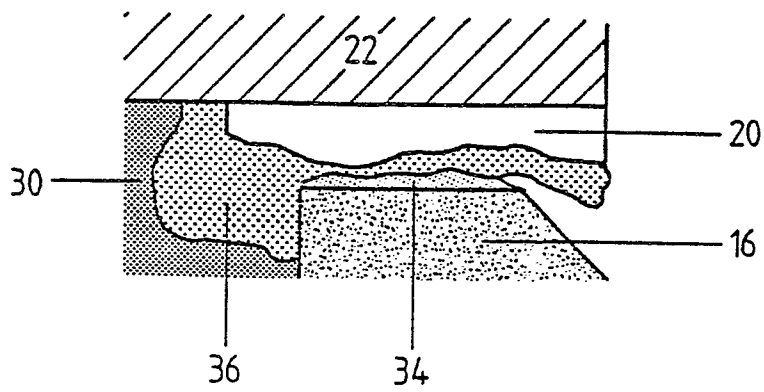


Fig. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099331

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0282

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	DE-B-2 633 055 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM)		C 25 C 3/08
A	GB-A-1 209 541 (MONTECATINI EDISON)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-10-1983	
		Prüfer GRUNDKE H.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	