

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 83420109.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 C 3/08**

(22) Date de dépôt: 29.06.83

(30) Priorité: 30.06.82 FR 8211873

(43) Date de publication de la demande:  
01.02.84 Bulletin 84/5

(84) Etats contractants désignés:  
CH DE GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: **ALUMINIUM PECHINEY**  
23, rue Balzac  
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Leroy, Michel  
L'Echaillon  
F-73300 Saint Jean de Maurienne(FR)

(72) Inventeur: Keinborg, Maurice  
L'Echaillon  
F-73300 Saint Jean de Maurienne(FR)

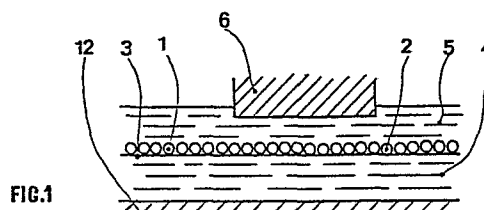
(74) Mandataire: Pascaud, Claude et al,  
PECHINEY UGINE KUHLMANN 28, rue de Bonnel  
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

(54) Cuve d'électrolyse, pour la production d'aluminium, comportant un écran conducteur flottant.

(57) L'invention concerne une cuve d'électrolyse pour la production d'aluminium par électrolyse d'alumine dissoute dans un bain de cryolithe fondue, selon le procédé Hall-Héroult, entre au moins une anode carbonée (6) et une nappe d'aluminium recouvrant un substrat cathodique carboné (12). Elle comporte à l'interface de la nappe d'aluminium et du bain de cryolithe fondue un écran flottant (2), conducteur du courant électrique, non lié au substrat cathodique carboné et libre de mouvement au moins dans le sens vertical.

L'écran conducteur flottant peut s'étendre sur la totalité de l'interface ou être limité à l'aplomb de chaque anode.

La distance entre chaque anode et l'écran conducteur flottant peut être réduite à environ 20 mm.



CUVE D'ELECTROLYSE, POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM,  
COMPORTANT UN ECRAN CONDUCTEUR FLOTTANT

La présente invention concerne une cuve de production d'aluminium par électrolyse d'alumine dissoute dans la cryolithe fondue selon le procédé Hall-Héroult, comportant un écran conducteur flottant, entre l'anode et la cathode.

5

Dans les installations les plus performantes produisant de l'aluminium selon le procédé Hall-Héroult, la consommation d'énergie électrique est au moins égale à 13 000 KWh par tonne de métal, et dépasse souvent 14 000. Dans une cuve moderne fonctionnant sous une différence de potentiel de 4 volts, la chute de tension dans l'électrolyte représente environ 1,5 volts, elle est donc responsable de plus du tiers de la consommation énergétique totale. Elle est due à l'obligation de maintenir une distance suffisante entre l'anode et la nappe d'aluminium liquide cathodique (au moins égale à 40 mm et, le plus souvent, de l'ordre de 50 à 60 mm) pour éviter la réoxydation de l'aluminium entraîné vers l'anode par les mouvements de la nappe de métal liquide dus aux effets magnétiques et facilités par la non-mouillabilité du substrat cathodique en carbone par l'aluminium liquide.

10

15

Pour réduire la distance interpolaire, sans provoquer l'entraînement de l'aluminium cathodique vers l'anode, on a proposé d'utiliser des cathodes à base de réfractaires électro-conducteurs, tels que le diborure de titane  $TiB_2$ , qui est parfaitement mouillé par l'aluminium liquide et ne subit pratiquement pas d'attaque par ce métal à la température de l'électrolyse. De telles cathodes ont été décrites, en particulier, dans les brevets anglais 784 695, 784 696, 784 697 de BRITISH ALUMINUM C<sup>o</sup>, et dans l'article de K.B. BILLEHAUG et H.A. OYE dans "ALUMINUM", Oct. 1980, pages 642-648 et nov. 1980, pages 713 à 718.

25

30

Un des problèmes majeurs que posent ces cathodes en diborure de titane est leur mise en solution progressive dans l'aluminium liquide, phénomène lent mais non négligeable, qui nécessite le remplacement périodique des éléments usés et implique l'arrêt total et le démontage

de la cuve.

La présente invention constitue une autre solution au problème de la réduction de la distance interpolaire sans risque d'entraînement de l'aluminium cathodique vers l'anode.

Elle se caractérise par la mise en place, entre l'anode et la cathode, à l'interface de la nappe d'aluminium liquide et de la couche d'électrolyte, d'un écran flottant conducteur du courant électrique, et non lié au substrat cathodique carboné. Cet écran devant résister à la fois à l'action de l'aluminium et à l'action du bain de cryolithe fondue, il doit être constitué en un matériau carboné tel que le graphite, ou en réfractaire électro-conducteur tel que le diborure de titane.

Si l'on considère les densités respectives des éléments en présence à la température moyenne de l'électrolyse ( $\sim 960^{\circ}\text{C}$ )

	Graphite	: 1,7 - 1,9
	Electrolyte	: 2,1 - 2,2
	Aluminium	: 2,3
	TiB <sub>2</sub>	: 4,5 - 4,6

il apparaît que l'écran flottant doit être constitué d'éléments dont la densité globale se situe entre environ 2,15 et 2,30 à  $960^{\circ}$ .

Les figures 1 à 4 représentent différents modes de mise en oeuvre de l'invention :

Sur la figure 1, l'écran conducteur flottant (1) est constitué par des billes (2) de TiB<sub>2</sub> poreuses, mais étanchéisées en surface, d'une densité moyenne de 2,25. Ces billes peuvent être fabriquées par exemple selon la technique décrite dans le brevet français 1 579 540 au nom d'ALUMINIUM PECHINEY, et qui consiste à fritter un mélange de TiB<sub>2</sub> et d'une substance éliminable à la température de frittage. Le diamètre de ces billes est compris entre 5 et 50 mm et, de préférence, entre 10 et 40 mm. La limite inférieure de diamètre est liée aux coûts de fabrication et la limite supérieure correspond à environ deux fois la distance interpolaire prévue.

De telles billes ayant une porosité d'environ 50 % peuvent être estimées trop fragiles. Dans ce cas, on fritte un mélange de  $TiB_2$  et de nitrure de bore ( $d = 2,20$  à  $2,25$  à  $960^\circ$ ) ou de graphite ( $d = 1,7$  à  $1,9$ ), avec la proportion voulue de substance éliminable à chaud pour obtenir une densité finale sensiblement égale à  $2,25$  à  $960^\circ C$ .

Il est indispensable d'étanchéiser les billes par un revêtement superficiel pour éviter leur imprégnation progressive par l'électrolyte et/ou le métal, qui détruirait leur flottabilité. Cette étanchéisation est effectuée par différents procédés connus permettant d'effectuer un dépôt compact de  $TiB_2$ , par exemple la projection au plasma ou le dépôt chimique. L'épaisseur de cette couche étanche est suffisante pour que la dissolution par l'aluminium liquide permette une durée de vie d'au moins quelques années, c'est-à-dire au moins égale à 20 micromètres.

L'étanchéisation peut être effectuée en deux étapes : dépôt d'une couche d'accrochage moyennement dense au plasma, puis d'une couche fine d'étanchéité par dépôt chimique ou encore par un dépôt chimique en phase vapeur effectué en deux étapes, la première s'effectuant à pression et température plus basses que la seconde.

Une autre solution, pour obtenir la densité moyenne de  $2,25$  consiste à fabriquer des billes composites avec un noyau en graphite et une écorce en  $TiB_2$  compact, la proportion pondérale des deux constituants étant déterminée pour obtenir  $d = 2,25$  (sensiblement 20 % de  $TiB_2$  et 80 % de graphite), la qualité de graphite étant alors choisie pour que le coefficient de dilation du graphite soit sensiblement égal à celui de  $TiB_2$  entre 0 et  $1\ 000^\circ C$ .

Les billes flottantes (2) en  $TiB_2$  forment une couche sensiblement continue à l'interface (3) du métal (4) et de l'électrolyte (5). C'est cette couche qui forme l'écran (1) entre l'anode (6) et le métal (4) et, en même temps, agit comme cathode sur laquelle se forment les gouttelettes d'aluminium liquide produites par l'électrolyse. Ces gouttelettes mouillent les billes flottantes (2) et se rassemblent dans la couche déjà formée (4). Le risque d'entraînement des

gouttelettes vers l'anode, où elles se réoxyderaient, est donc pratiquement supprimé, ce qui permet de réduire la distance interpolaire d à environ 20 millimètres et d'abaisser la chute de tension dans l'électrolyte à moins de 1 volt. Sur les figures 1 et 2, les billes  
5 flottantes (2) ont été dessinées au-dessus de l'interface (3), mais il est bien évident que leur position exacte dépend de leur rapport de densité avec le bain et le métal.

Bien que l'invention ait été décrite dans le cas particulier où  
10 l'écran flottant est formé de billes à base de  $TiB_2$ , cette forme n'est pas obligatoire et tout autre forme peut convenir, par exemple des éléments cylindriques qui, selon leur rapport longueur/diamètre, flotteront avec l'axe en position verticale ou horizontale. Des disques plats, par exemple, peuvent être utilisés. Dans un tel cas, (éléments  
15 non liés entre eux), il est souhaitable que la plus grande dimension des éléments utilisés ne dépasse par 50 mm et, de préférence, 40 mm c'est-à-dire deux fois la distance interpolaire visée.

La solution de la figure 1 présente l'inconvénient que toute l'interface du métal (4) et de l'électrolyte (5) est recouverte par l'écran  
20 de billes (2) alors que sa présence n'est nécessaire qu'à l'aplomb des anodes (6).

La figure 2 représente une solution dans laquelle l'écran conducteur flottant est confiné à l'aplomb des anodes (6) au moyen des barrières  
25 (7) en matériau réfractaire dense. Des ouvertures (8) doivent être, de préférence, ménagées dans ces barrières pour assurer la circulation de l'aluminium liquide (4).

La figure 3 représente un autre mode de réalisation de l'écran conducteur flottant ; l'écran n'est plus constitué par des éléments individuels simplement juxtaposés, mais par un ensemble monolithique disposé  
30 à l'aplomb de l'anode. Cet écran monolithique (8) peut être réalisé sous différentes variantes, sans sortir du cadre de l'invention, dans la mesure où il répond aux deux critères de base : densité comprise entre celle de l'électrolyte et celle de l'aluminium liquide, et conductivité électrique suffisante, c'est-à-dire inférieure à celle de

l'électrolyte (au moins 10 fois inférieure, par exemple).

5 L'écran (8) peut, en outre, être maintenu à l'aplomb de l'anode par les barrières (7) et il peut, éventuellement, être muni de bossages (9) en matériau réfractaire résistant à l'électrolyte et à l'aluminium liquide, et peu conducteur de l'électricité tel que le nitrure de bore, le nitrure d'aluminium, ou divers carbures tels que le carbure de silicium. Ces bossages ont pour but d'éviter tout contact  
10 accidentel entre l'anode (6) et l'écran (8). La liberté de mouvement de l'écran dans le sens vertical est en effet quasi totale du fait de l'absence de tout moyen d'ancrage sur le substrat cathodique carboné (12).

15 L'écran (8) peut être constitué en graphite ou en feutre de carbone ou en composite carbone-carbone, recouvert de  $TiB_2$  sur au moins sa face supérieure. Si la proportion de  $TiB_2$  n'est pas suffisante pour obtenir la densité moyenne requise (2,25), on peut lester l'écran au moyen d'inserts en réfractaire dense, ou encore le constituer non  
20 par du graphite pur, mais par un mélange aggloméré de graphite et de carbure de silicium ( $d = 3$  à  $3,10$ ) ou de diborure de titane ( $d = 4,5$  à  $4,6$ ).

Dans le cas où l'écran est en composite carboné poreux, on lui fait subir, de préférence, une imprégnation à cœur par du diborure de  
25 titane, dans une proportion telle qu'on atteint une densité moyenne apparente de l'ordre de 2,20, puis une étanchéisation superficielle par une couche compacte de diborure de titane de 10 à 100 micromètres d'épaisseur.

30 Un autre mode de réalisation de l'écran flottant conducteur est représenté sur la figure 4. Des dalles de graphite (10) sont munies de moyens d'accrochage (11 A, 11 B), qui coopèrent pour former des assemblages dotés d'une souplesse suffisante pour s'adapter aux éventuelles dénivellations de l'interface (3) métal électrolyte.

35

Comme dans le cas précédent, ces dalles peuvent être recouvertes de  $TiB_2$  sur la face en regard de l'anode, et la densité nécessaire à

la flottaison est obtenue par l'une quelconque des moyens précédemment décrits..

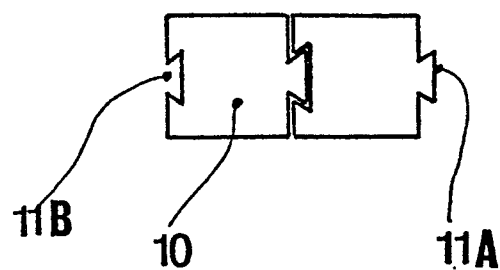
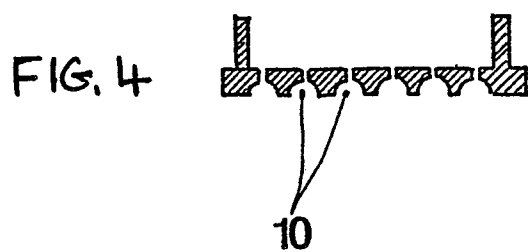
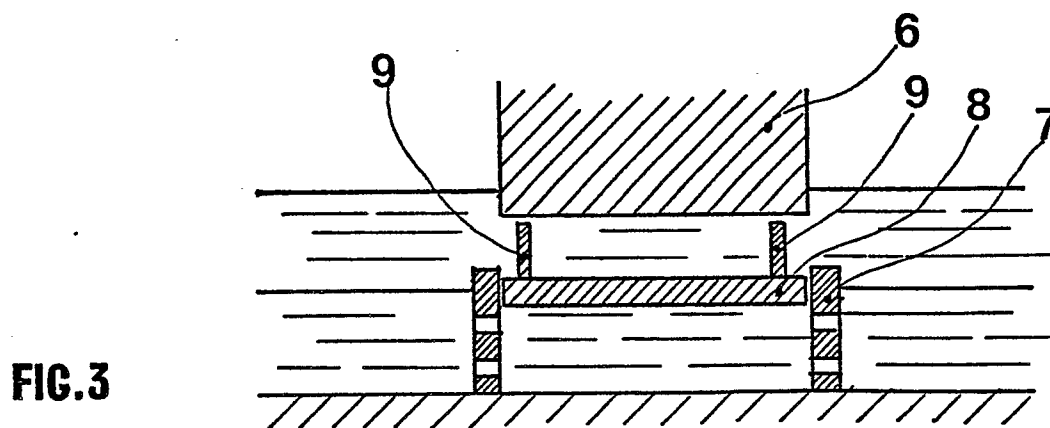
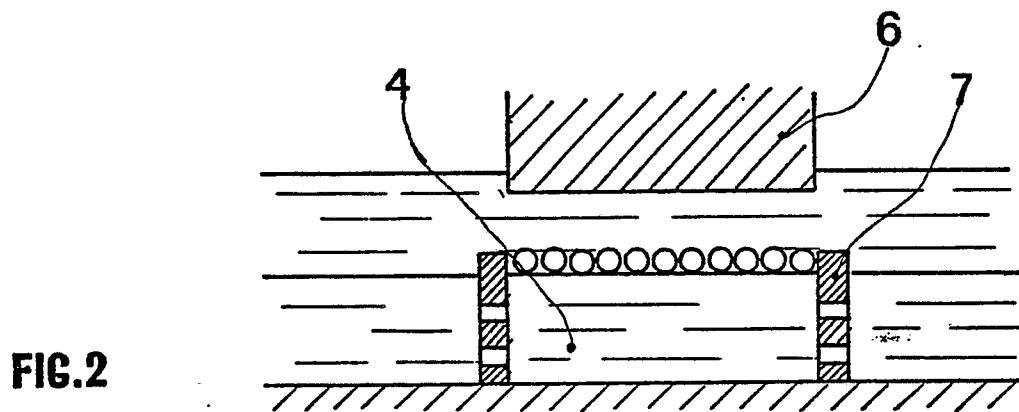
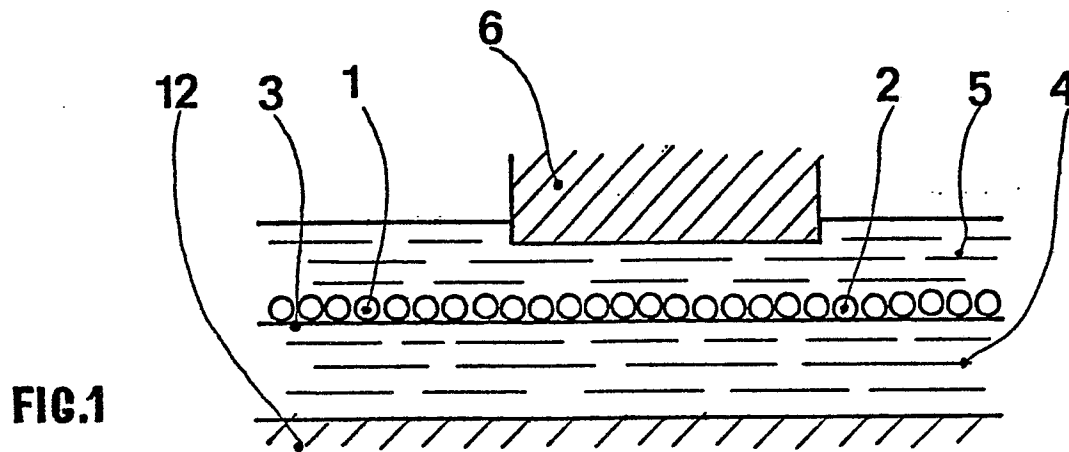
La mise en oeuvre de l'invention, sous les différentes variantes,  
5 permet une réduction importante de la distance interpolaire, jusqu'aux environs de 20 mm, sans perte du rendement d'électrolyse. La  
différence de potentiel aux bornes des cellules d'électrolyse ainsi  
modifiées est réduite de 4 volts à environ 3,2 à 3,3 volts, avec  
10 diminution proportionnelle de la consommation énergétique par tonne  
d'aluminium produite.

## REVENDICATIONS

- 1°/ - Cuve d'électrolyse pour la production d'aluminium par électrolyse d'alumine dissoute dans un bain de cryolithe fondue, selon le procédé Hall-Héroult, entre au moins une anode carbonée et une nappe d'aluminium recouvrant un substrat cathodique carboné, caractérisée en ce qu'elle comporte à l'interface de la nappe d'aluminium et du bain de cryolithe fondue un écran flottant, conducteur du courant électrique, non lié au substrat cathodique carboné et libre de mouvement au moins dans le sens vertical.
- 2°/ - Cuve d'électrolyse selon revendication 1, caractérisée en ce que l'écran conducteur flottant s'étend sur la totalité de l'interface de la nappe d'aluminium et du bain de cryolithe.
- 3°/ - Cuve d'électrolyse selon revendication 1, caractérisée en ce que l'écran conducteur flottant est limité à l'aplomb de chaque anode.
- 4°/ - Cuve d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'écran conducteur flottant est constitué par des éléments discrets juxtaposés.
- 5°/ - Cuve d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'écran flottant est constitué par des éléments discrets reliés entre eux par des moyens d'accrochages souples.
- 6°/ - Cuve d'électrolyse selon revendication 5, caractérisée en ce que l'écran conducteur flottant comporte des moyens de butée, peu ou pas conducteurs du courant électrique, dirigés vers la face inférieure de l'anode, et dont la hauteur est sensiblement égale à la distance interpolaire minimale.
- 7°/ - Cuve d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la distance entre chaque anode et l'écran conducteur flottant est inférieure à 40 mm et, de préférence, égale à environ 20 mm.



1-1





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0099840

Numéro de la demande

EP 83 42 0109

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
P, X	EP-A-0 082 096 (ALUMINIUM PECHINEY) * revendications *	1	C 25 C 3/08
A	EP-A-0 033 630 (DIAMOND SHAMROCK) * revendications; figure *		
A	EP-A-0 042 658 (KAISER ALUMINIUM & CHEMICAL CORP.)		
A	DE-A-3 110 490 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG.)		
A	US-A-4 224 128 (WALTON)		
A	US-A-4 177 128 (RAHN)		
A	US-A-3 287 247 (DEWEY)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 05-10-1983	Examineur GRUNDKE H.H.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	