

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84107810.8

51 Int. Cl.⁴: C 25 C 3/08

22 Anmeldetag: 05.07.84

30 Priorität: 28.07.83 DE 3327230

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

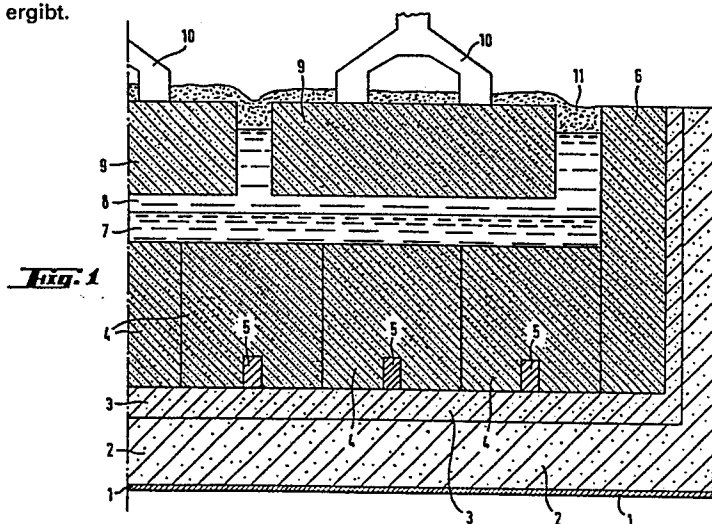
84 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI NL

71 Anmelder: **SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH**
Werner von Siemens-Strasse 18
D-8901 Meitingen(DE)

72 Erfinder: **Etzel, Karl Wilhelm Friedrich, Dr.**
Am Waldfeld 19
D-6232 Bad Soden 2(DE)

54 **Auskleidung für Elektrolysewanne zur Herstellung von Aluminium.**

57 Wanne für die schmelzflußelektrolytische Herstellung von Aluminium mit einer aus Graphitblöcken bestehenden Auskleidung und einer zwischen Auskleidung und Wanne angeordneten wärmedämmenden Isolationsschicht. Verwendet wird eine Graphitsorte, die in Verbindung mit der Isolationsschicht für die Auskleidung einen kleinen, sich im Betrieb nicht ändernden Spannungsabfall ergibt.



- 1 -

Auskleidung für Elektrolysewanne zur Herstellung von
Aluminium

5 Die Erfindung betrifft eine Wanne für die schmelzfluß-
elektrolytische Herstellung von Aluminium, die aus einer
mit Graphitblöcken ausgekleideten Stahlwanne, einer wärme-
dämmenden Isolationsschicht zwischen Wanne und Ausklei-
10 dung und in die Auskleidung eingelassene kathodische Strom-
zuführungen besteht.

Zellen für die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse
von Aluminiumoxid, das in einer Fluorid-Schmelze gelöst
ist, bestehen aus einem wannenförmigen kathodischen Teil,
15 der den schmelzflüssigen Elektrolyten und das kathodisch
abgeschiedene schmelzflüssige Aluminium aufnimmt. Metal-
lische Werkstoffe sind unter der Elektrolyttemperatur von
940 bis 980 °C gegen den Elektrolyten und die Elektrolyse-
produkte nur begrenzt beständig und müssen daher gegen
20 den Angriff von Elektrolyt und Elektrolyseprodukten ge-
schützt werden. Der kathodische Teil der Elektrolysezelle
besteht daher üblicherweise aus einer Wanne oder einem
Trog aus Stahl, der mit einem temperatur- und korrosions-
beständigen Werkstoff ausgekleidet ist. Die Auskleidung
25 verbindet zugleich die eigentliche, aus schmelzflüssigem Alu-
minium bestehende Kathode mit den kathodischen Stromzu-
führungen, so daß der Werkstoff auch ein guter elektri-

scher Leiter sein muß. Man verwendet daher für die Auskleidung der Wanne fast ausschließlich Kohlenstoff- und Graphitblöcke, die durch kohlenstoffhaltige Stampf- und Kittmassen miteinander verbunden sind und eine gegen
5 schmelzflüssiges Metall und Elektrolyt undurchlässige Schicht bilden.

Die Funktionstüchtigkeit der Auskleidung wird im wesentlichen durch ihre chemische und thermische Beständigkeit und ihren elektrischen Widerstand bestimmt. Beim
10 Betrieb der Elektrolysezelle wird in der Auskleidung Joulesche Wärme entwickelt, die zu einem Teil für die Einstellung der Elektrolysetemperatur nötig ist. Wegen der Temperaturdifferenz zwischen Elektrolyt und Wanne sind
15 größere Energieverluste durch Wärmeleitung nur vermeidbar, wenn der Wärmewiderstand der Auskleidung sehr groß ist. Zur Verringerung der Verluste ordnet man üblicherweise zwischen der Auskleidung aus Kohlenstoff- oder Graphitblöcken und der Wanne eine wärmedämmende Schicht
20 aus keramischen Isolierstoffen an. Obgleich Auskleidung und wärmedämmende Schicht eine funktionelle Einheit sind, hat man bisher nicht erkannt, daß Auskleidung und wärmedämmende Isolierschicht nur dann eine für den Elektrolysebetrieb vorteilhafte Einheit bilden, wenn die
25 Stoffeigenschaften und die geometrische Auslegung aufeinander abgestimmt sind. Der Austausch von Kohlenstoffblöcken durch Graphitblöcke ohne gleichzeitige Änderung der Wärmeisolation hat aus diesem Grund keine größere Wirkung, obwohl Graphit einen vergleichsweise kleineren
30 elektrischen Widerstand hat und gegen den Elektrolyten beständiger als Kohlenstoff ist. So ist es beispielsweise durch die US-PS 3 369 986 bekannt, die Wanne alternativ mit Kohlenstoffblöcken und Graphitblöcken ohne Änderung der Wärmeisolation auszukleiden, obwohl der elektrische
35 Widerstand der Auskleidung sich etwa wie 4 : 1 und der

gemessene Spannungsabfall in der Auskleidung etwa wie
2,5 : 1 verhält. Nach der DE-PS 21 05 247, wird die
kathodische Stromdichte durch eine Auskleidung verbessert,
die Kohlenstoffblöcke und Graphitblöcke enthält. Statt
5 der Graphitblöcke verwendet man auch kohlenstoffgebundene
Graphitblöcke (Semigraphit, Hartgraphit), ohne daß Geo-
metrie und Art der Wärmeisolierung an die geänderten Stoff-
eigenschaften angepaßt sind. Es ist auch bekannt, daß im
wesentlichen aus Petrolkoks bestehende und auf eine hohe
10 Temperatur, bevorzugt wenigstens 2000 °C , erhitzte
Blöcke eine besonders günstige Beständigkeit gegen den
Elektrolyten haben (DE-OS 21 12 287). Die Eigenschaften
dieser Blöcke sind etwa: Rohdichte - 1,57 g/cm³, Porosi-
tät - 27 %, spez. elektrischer Widerstand - 14 µΩm.
15 Über die Beschaffenheit der wärmedämmenden Schicht ist
nichts bekannt geworden.

Die wärmedämmende Schicht besteht üblicherweise aus feuer-
festen Steinen oder Pulvern in einer Dicke zwischen 50 und
20 250 mm (US-PS 3 434 957) und es ist auch bekannt, die wärme-
dämmende Schicht aus mehreren Einzelschichten zusammen-
zusetzen (US-PS 3 723 286). Schließlich ist es bekannt,
die Temperaturgradienten zwischen Boden und Seitenteil
der Auskleidung durch besondere Isolierelemente zwischen
25 diesen Teilen zu ändern (US-PS 4 118 304). Diese Maß-
nahmen sind nicht auf die stoffliche Qualität der Aus-
kleidung abgestimmt und ihre Wirkungen entsprechend be-
grenzt.

30 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch die
Abstimmung von wärmedämmender Schicht und einer Ausklei-
dung aus Graphitsteinen die Lebensdauer von Elektrolyse-
zellen zur Erzeugung von Aluminium zu verlängern und den
Energiebedarf zu senken.

Die Aufgabe wird mit einer ausgekleideten Wanne der eingangs genannten Art gelöst, die

- 5 a) mit Graphitblöcken ausgekleidet ist, die eine Wärmeleitfähigkeit von 80 bis 120 W/m · K, einen spez. elektrischen Widerstand von 6 bis 12 $\mu\Omega$ m und ein zugängliches Porenvolumen von höchstens 22 % haben,
- 10 b) eine aus wenigstens zwei Teilschichten mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,1 bis 0,2 und 0,8 bis 1,2 W/m · K bestehende wärmedämmende Isolierschicht enthält und
- c) ein Dickenverhältnis von Auskleidung und Isolierschicht von 1,5 bis 3,0 hat.

15

Nach einer bevorzugten Ausbildung der Erfindung beträgt die zugängliche Porosität der Graphitblöcke höchstens 18 % und nach einer anderen Ausführungsform ist die Wärmeleitfähigkeit 100 bis 120 W/m · K und der spez. elektrische Widerstand 6 bis 10 $\mu\Omega$ m. Besonders geeignet sind auch Graphitblöcke, die mit einem carbonisierbaren Imprägniermittel imprägniert und zur Pyrolyse des Imprägniermittels auf etwa 700 bis 1000 °C erhitzt worden sind. Als Imprägniermittel eignen sich besonders Steinkohlenteerpeche und Petrolpeche. Die wärmedämmende Isolationsschicht besteht vorteilhaft aus Schamotte, deren Druckfestigkeit mehr als 10 MPa beträgt.

25

Unter dem Terminus "Graphit" versteht man Kohlenstoffkörper, die einer Graphitierungsbehandlung unterworfen und dabei auf eine Temperatur oberhalb etwa 2500 °C erhitzt wurden. Das Ergebnis dieser Behandlung hängt wesentlich von den Ausgangsprodukten, z.B. Art des verwendeten Kokes, und den Herstellungsparametern ab, z.B. das Formungsverfahren, so daß die als Graphit bezeichneten

35

Produkte nur zu einem kleinen Teil den Anforderungen in einer Zelle zur schmelzflußelektrolytischen Herstellung von Aluminium gewachsen sind. Es wurde gefunden, daß der für diesen Zweck brauchbare Teil der Werkstoffgruppe

5 Graphit mit Hilfe seiner Stoffeigenschaften ausgesondert werden kann.

Zur Herstellung der Graphitblöcke werden in bekannter Weise Petrolkoks, Anthracit und andere im wesentlichen

10 aus Kohlenstoff bestehende Stoffe zusammen mit einem carbonisierbaren Binder gemischt, die Mischung wird zu Blöcken geformt und die Blöcke in einer ersten Stufe zur Carbonisierung des Binders auf etwa 1000 °C und in einer zweiten Stufe auf 2600 bis 3000 °C erhitzt. Durch die

15 Verwendung von Rohstoffen mit vorgeordneten Strukturelementen und die Anwendung höherer Temperaturen erhält man Graphitblöcke mit vergleichsweise hoher Wärmeleitfähigkeit und einem kleinen spezifischen elektrischen Widerstand. Nach der Erfindung beträgt die Wärmeleitfähigkeit der

20 Blöcke 80 bis 120 W/m · K und der spezifische elektrische Widerstand 6 bis 13 $\mu\Omega$ m. Der vergleichsweise kleine Widerstand bewirkt eine wesentliche Senkung des Spannungsabfalls in der Auskleidung, in der entsprechend weniger Joulesche Wärme erzeugt wird. Durch die große Wärmeleitfähigkeit der Graphitblöcke werden größere, gegebenenfalls die Lebensdauer der Zelle beeinträchtigende Temperaturdifferenzen in der Auskleidung ausgeschlossen und in Verbindung mit der thermischen Isolierschicht wird ein stärkerer Energieabfluß aus dem schmelzflüssigen

25 Elektrolyten vermieden. Der Effekt ist besonders günstig für Auskleidungen, die Graphitblöcke mit einer Wärmeleitfähigkeit von 100 bis 120 W/m · K und einem spez. elektrischen Widerstand von 6 bis 10 $\mu\Omega$ m enthalten. Es wurde schließlich gefunden, daß zur Erzielung einer

30

großen Lebensdauer der Elektrolysezelle auch das offene, für die Schmelze zugängliche Porenvolumen der Graphitblöcke vermindert werden muß. Das zugängliche Porenvolumen soll höchstens 22 % und nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung höchstens 18 % betragen. Es ist bekannt, für die Auskleidung der Wannen von Elektrolysezellen bestimmte Kohlenstoff- und Graphitblöcke mit Furfurol oder Furfurylalkohol zu imprägnieren und das Imprägniermittel in situ zu verkoken (US-PS 3 616 045).

5 Durch dieses Verfahren wird das zugängliche Porenvolumen verkleinert, die Größe des zugänglichen Porenvolumens dieser Blöcke ist aber nicht bekannt. Zur Verringerung des zugänglichen Porenvolumens ist besonders ein Verfahren geeignet, bei welchem der poröse Graphitkörper mit Steinkohlenteerpech oder Petrolpech imprägniert und zur Verkokung des Pechs auf etwa 700 bis 1000 °C erhitzt wird. Der Graphitkörper enthält in den Poren einen Pechkoks, durch welchen die Permeabilität des Körpers gesenkt und die mechanische Belastbarkeit verbessert wird.

10 20 Die die Auskleidung der Wanne bildenden Graphitblöcke sind zweckmäßig fugenlos miteinander verklebt, wobei unter dem Begriff "fugenlos" Fugen mit einer Breite von höchstens 1 mm zu verstehen sind. Als Fugenkitt eignen sich besonders die in der EP 00 27 534 beschriebenen plastischen Massen. Die üblichen Fugen mit einer Breite von 20 mm und mehr sind Schwachstellen der Auskleidung, die durch thermische Spannungen oder eindiffundierende Schmelze leicht zerstört werden.

25 30 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen und Zeichnungen erläutert. Es zeigen -

Fig. 1 - einen Längsschnitt durch eine Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium,

Fig. 2 - den Spannungsabfall verschiedener Auskleidungen als Funktion der Betriebszeit.

5

In Fig. 1 ist die Stahlwanne mit 1 bezeichnet. Die wärmeisolierende Schicht besteht aus den Teilschichten 2 und 3, deren Wärmeleitfähigkeit 0,1 bis 0,2 W/m · K und 0,8 bis 1,2 W/m · K beträgt. Das Verhältnis der Wärmedurchgangswiderstände der Schichten ist etwa 0,05. In die auf der Schicht 3 aufliegenden Graphitblöcken 4 sind Strombarren oder Schienen 5 eingelassen. Die Wärmeleitfähigkeit der Graphitblöcke beträgt 80 bis 120 W/m · K, der spezifische elektrische Widerstand 6 bis 13 $\mu\Omega\text{m}$ und das zugängliche Porenvolumen höchstens 22 %. Das Dickenverhältnis der Graphitschicht 4 zur Summe der Schichten 2 und 3 ist 1,4 bis 1,6. Die Graphitblöcke 4 kleiden den Wannenboden vollständig aus, die Wannenseitenflächen sind durch den Block 6 abgeschirmt, der aus Graphit oder aus Kohlenstoff besteht. Die eigentliche Kathode ist die Aluminiumschicht 7. Die Anoden 9 mit der anodischen Stromzuführung 10 tauchen in den schmelzflüssigen Elektrolyten 8 ein und sind durch die vorwiegend aus Tonerde bestehende Kruste 11 gegen den Angriff von Luftsauerstoff geschützt.

25

Der bei der Inbetriebnahme einer Zelle zur Gewinnung von Aluminium gemessene Spannungsabfall, ist im wesentlichen eine Funktion der Auskleidung. Der Spannungsabfall einer Auskleidung aus Kohlenstoffblöcken beträgt etwa 400 mV, einer Auskleidung aus kohlenstoffgebundenen Graphitblöcken etwa 300 mV und einer erfindungsgemäßen Auskleidung aus Graphitblöcken nur etwa 200 mV. Die Temperatur der Wanne beträgt für diese Auskleidungen und einer wärmeisolierenden Schicht, gebildet aus zwei Teilschichten A und B mit der Wärmeleitfähigkeit 1,0 und 0,1 W/m · K etwa 150 bis 50 °C (Tabelle I).

35

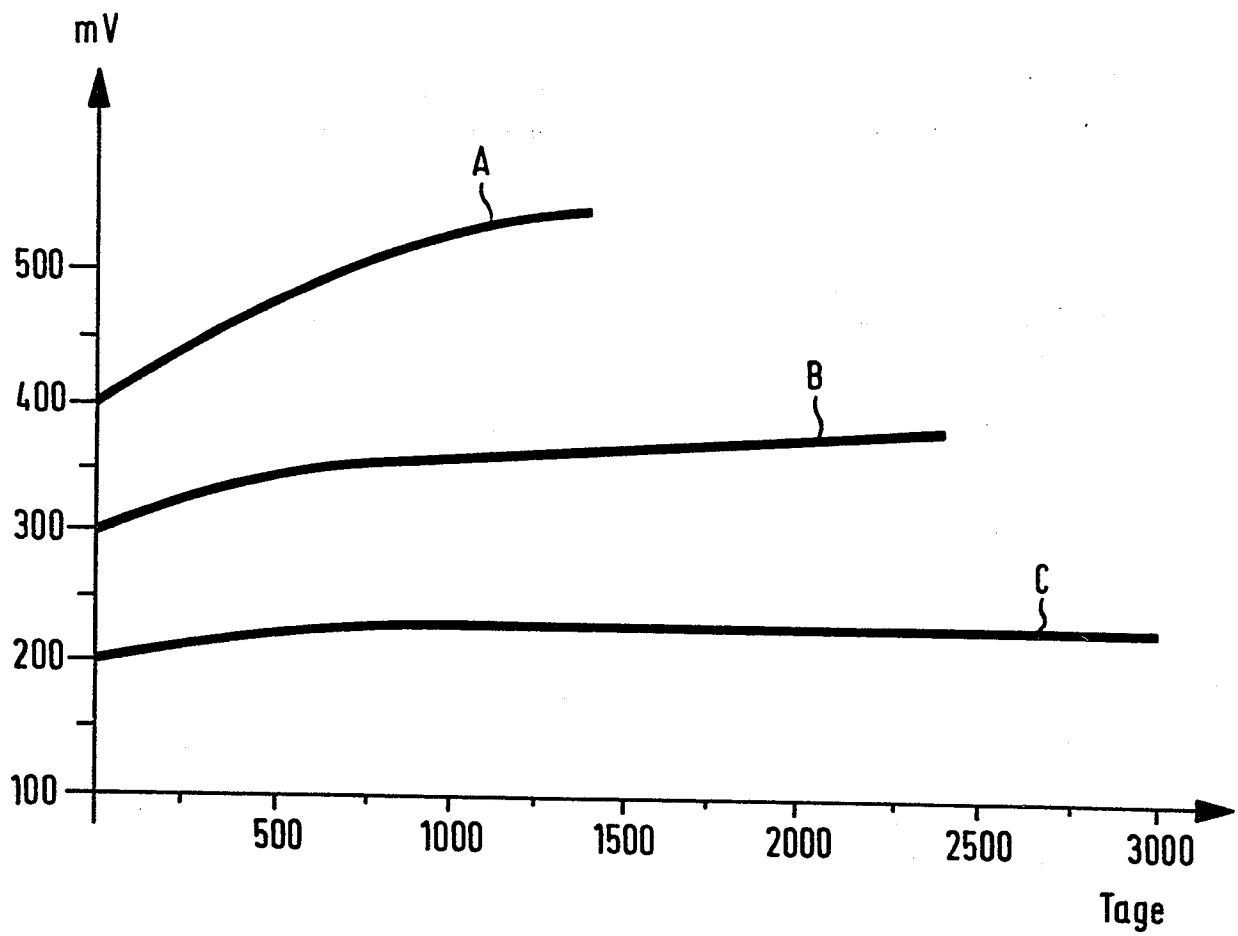
Tab. I

	Aus- kleidung	Isolations- schicht	Wannentem- peratur (°C)	Spannungsab- fall (mV)
5	Kohlenstoff	A 260 mm	100 - 150	400
	kohlenstoff- gebundener Graphit	A 170 mm B 90 mm	40 - 64	300
10	Graphit	A 170 mm B 90 mm	45 - 65	200
	Graphit	A 90 mm B 170 mm	35 - 50	200
15	Die geringen Energieverluste der erfindungsgemäßen Aus- kleidung lassen sich naturgemäß nur realisieren, wenn die bei Inbetriebnahme der Elektrolysezelle gemessenen Kenngrößen sich während des Betriebs der Zelle nicht oder nur geringfügig ändern. In der Fig. 2 ist die Zu- nahme des Spannungsabfalls als Funktion der Betriebszeit dargestellt; A ist eine aus Kohlenstoffblöcken bestehende Auskleidung, B eine Auskleidung aus kohlenstoffgebundenem Graphit und C eine aus Graphitblöcken. Der Anstieg des Spannungsabfalls mit der Betriebszeit wird im wesent- lichen durch die zunehmende Zersetzung und Zerstörung der Auskleidung verursacht. Der ursprüngliche Vorteil erfin- dungsgemäßer Auskleidungen bleibt beim Betrieb der Elek- trolysezelle nicht nur erhalten, sondern vergrößert sich mit fortschreitender Betriebsdauer.			
20				
25				
30				

Patentansprüche:

1. Wanne für die schmelzflußelektrolytische Herstellung
von Aluminium, die aus einer mit Graphitblöcken aus-
gekleideten Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isola-
tionsschicht zwischen Wanne und Auskleidung und in
die Auskleidung eingelassene kathodische Stromzu-
führungen besteht,
dadurch gekennzeichnet,
daß
 - a) die Auskleidung aus Graphitblöcken mit einer
Wärmeleitfähigkeit von 80 bis 120 W/m · K,
einem spezifisch elektrischen Widerstand von
6 bis 13 $\mu\Omega$ und einem zugänglichen Porenvolumen
von höchstens 22 % besteht,
 - b) die Isolationsschicht wenigstens zwei Teil-
schichten mit einer Wärmeleitfähigkeit von
0,1 bis 0,2 und 0,8 bis 1,2 W/m · K enthält,
 - c) das Dickenverhältnis von Auskleidung und Iso-
lationsschicht 1,5 bis 3,0 beträgt.
2. Wanne nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Graphitblöcke eine zugängliche Porosität
von höchstens 18 % haben.
3. Wanne nach den Patentansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Graphitblöcke eine Wärmeleitfähigkeit von
100 bis 120 W/m · K und einen spezifisch elektrischen
Widerstand von 6 bis 10 $\mu\Omega$ haben.

4. Wanne nach den Patentansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Graphitblöcke durch Carbonisieren eines
Imprägniermittels aus der Gruppe Steinkohlenteerpech,
5 Petrolpech gebildeten Koks enthalten.
5. Wanne nach den Patentansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Isolationsschicht aus Schamotte mit einer
10 Druckfestigkeit von wenigstens 10 MPa besteht.

***Fig. 2***