



Europäisches Patentamt

(19) European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 142 459

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84810364.4

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 25 C 3/08

(22) Anmelddatum: 24.07.84

(30) Priorität: 25.08.83 CH 4633/83

(71) Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.05.85 Patentblatt 85/21

CH-3965 Chippis(CH)

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

(72) Erfinder: Scharpey, Wilhelm  
Bernhardstrasse 41a  
D-4300 Essen 16(DE)

### (54) Elektrolysewanne.

(57) Eine Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse besteht aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht und einer im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Innenauskleidung mit eisernen Kathodenbarren.

Mindestens die unteren 75 % der Bodenisolation sind aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Schicht aus einem Granulat mit einer im wesentlichen zwischen 0,01 und 8 mm variierenden Korngrösse hergestellt. Dieses Granulat enthält die vollständig gemahlenen, sonst jedoch unbehandelten Isolationsschichten - ohne die vor dem Mahlen mechanisch aussortierten Kohlereste - von ersetzen Elektrolysewannen. Die restlichen 0 bis 25 % der Bodenisolation werden aus einer Lage Schamottesteinen, gemahlenen Schamottesteinen und/oder Hüttentonerde gebildet. Die Seitenwände der Stahlwanne sind ausschliesslich mit Schamottesteinen isoliert.

---

Elektrolysewanne

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

Für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse 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 die Schmelze tauchen von oben Anoden ein, die bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen. An  
20 den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu  $\text{CO}_2$  und CO verbindet. Die Elektrolyse findet in einem Temperaturbereich von etwa 940 bis 970°C statt.

25

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

- Produktions- bzw. Reduktionsenergie

30 - Verlustenergie

Der produktive Teil des Energieverbrauchs wird benötigt, um die Al<sup>3+</sup>-Kationen zu metallischem Aluminium zu reduzieren. Dieser produktive Teil des Energieverbrauchs kann also nicht vermindert werden.

5

Die Energieverluste dagegen können in verschiedene Komponenten aufgeteilt werden, die sich alle als Wärmeverluste an die Umgebung auswirken. Die beim Elektrolyseprozess erzeugte Wärme fliesst immer zu kälteren Teilen der Wanne, 10 von dort entweicht sie an die Umgebung und zieht so Energie vom Produktionsverfahren ab. Diese Wärmeverluste können kontrolliert und müssen auf ein Minimum gebracht werden.

Durch die Verwendung von optimal geeigneten Materialien für 15 die Stromleiter kann der Spannungsabfall und damit der Energieverlust im elektrischen Stromkreis auf ein Minimum reduziert werden.

Um die Wärme nicht oder nur in geringem Masse durch die 20 Wanne entweichen zu lassen, ist deshalb schon seit langer Zeit eine Wärmeisolationsschicht in die äussere Stahlwanne eingebettet worden. Ueblicherweise werden dabei Steine aus Diatomeenerde oder Molerstein verwendet. Neue Molersteine haben vorzügliche Isolationseigenschaften, sie sind jedoch 25 gegenüber den die Kohleauskleidung durchdringende Badkomponenten sehr empfindlich. Deshalb wird oft die dem Bad am nächsten liegende Isolationsschicht aus weniger <sup>temperatur-</sup>empfindlichen, aber auch schlechter isolierenden Schamottesteinen hergestellt. Indem Steine aufeinander gestapelt werden, 30 können sowohl die Seitenwände als auch der horizontale Wannenboden problemlos isoliert werden.

- In der US-PS 4 052 288 wird vorgeschlagen, die Auskleidungen von verbrauchten Elektrolysezellen, also Kohleresten und Isolation, zu mahlen und dann mit einer stark alkali-schen Lösung zu behandeln, wobei die Fluoride von Natrium und Aluminium entfernt werden. Dem Filtrat wird noch ein Binder, im allgemeinen Petrolpech, zugegeben und so eine Paste zur Auskleidung von neuen Elektrolysezellen hergestellt.
- 10 In der EP-OS 82810159 wird eine Elektrolysewanne beschrieben, in welcher mindestens die unteren 80% der Bodenisola-tion aus einer verfestigten Vulkanascheschicht besteht, die restliche Bodenisolation aus einer Leckbarriere, welche die Vulkanasche gegen die Kohleauskleidung durchdringende Bad-15 komponenten abschirmt.

Der Erfinder hat sich die Aufgabe gestellt, eine Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium durch Schmelz-flusselektrolyse zu schaffen, bei welcher die Herstellungs-20 kosten für die thermische Isolation bedeutend gesenkt werden können, ohne dass die Qualität der Wanne in bezug auf Wärmeisolation und Lebensdauer darunter leidet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass bei 25 einer Elektrolysewanne mindestens die unteren 75% der Bodenisolation aus einer mit mechanischen Mitteln verfestig-ten Schicht aus einem Granulat mit einer im wesentlichen zwischen 0,01 und 8 mm variierenden Korngrösse, welches die vollständigen gemahlenen, sonst jedoch unbehandelten Isola-tionsschichten - ohne die vor dem Mahlen mechanisch aussor-30 tierten Kohlereste - von ersetzen Elektrolysewannen ent-

hält, und die restlichen 0-25% aus einer Lage Schamottesteinen, gemahlenen Schamottesteinen und/oder Hüttentonerde bestehen, während die Seitenwände der Stahlwanne ausschliesslich mit Schamottesteinen isoliert sind.

5

Die Korngrösse des gemahlenen Granulats liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 4 mm.

Wenn eine Wanne ersetzt werden muss, wird die Auskleidung 10 herausgebrochen und in den meisten Fällen verworfen. Beim Einsatz von Tonerde als Isolationsmittel ist es möglich, Aluminiumoxid aus der Bodenisolation zu rezyklieren, falls in der Hütte die notwendigen Einrichtungen vorhanden sind.

15 Der Einsatz von Molersteinen und Tonerde als Isolationsmittel stellt für eine Aluminiumhütte einen beträchtlichen Kostenfaktor dar, weil beide Materialien teuer sind. In bekannten Elektrolysezellen werden im allgemeinen Bodenisolationen von drei Schichten Molersteinen und einer Schicht 20 von gegen den Schmelzfluss besser beständigen, aber teureren Schamottesteinen hergestellt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Isolation werden diese vier Steinschichten aus der zu ersetzenen Elektrolysezelle herausgebrochen und gemahlen. Allfällige Kohlestücke werden vorher mechanisch aussortiert, ebenso die grösseren Stücke von erstarrtem Aluminium. Das gemahlene Granulat besteht somit hauptsächlich aus Molersteinen, zum kleineren Teil aus Schamotte und kann auch kleinere Ein- 30 schlussmengen von Aluminium aufweisen.

Die Höhe der verfestigten Granulatschicht beträgt bevorzugt 250-300 mm. Darauf wird zweckmässig eine Schicht von Schamottesteinen, gemahlenen Schamottesteinen und/oder Aluminiumoxid gegeben, die jedoch vorzugsweise nicht dicker als 5 100 mm ist.

Zum besseren Schutz der verfestigten Granulatschicht gegen die durch die Kohleauskleidung hindurchgedrungene Schmelzflusskomponenten kann zusätzlich eine undurchlässige, flexible Graphitmembran, welche mit einer Trägerfolie aus Stahl verbunden ist (vgl. TMS Paper No. LM 78/19 bzw. DE-OS 28 17 202), auf das Granulat gelegt werden.

Das Granulat wird trocken in die Zelle eingeschüttet und 15 dann beispielsweise durch Stampfen und/oder Vibrieren mechanisch verdichtet. Nasses Granulat wird vorher zweckmässig getrocknet.

Die Elektrolysezelle mit der erfindungsgemässen Isolations- 20 schicht weist folgende Vorteile auf:

- Gegenüber konventionellen Elektrolysezellen mit Bodenisolationen aus Moler- und Schamottesteinen wird eine Kosteneinsparung von ca. 70% erzielt.

25

- Der Steinausbruch aus zu ersetzenen Zellen kann hundertprozentig verwendet werden.

30

- Beim Auslegen wird beträchtlich an Arbeitszeit eingespart.

- Die gemahlenen Granulate sind an Fluoriden gesättigt, weshalb sie im Betrieb weniger Fluoride aufnehmen. Dadurch wird der Kryolith- und AlF<sub>3</sub>-Verbrauch geringer.

5

- Es müssen keine neuen Steine geschnitten werden.
- Die alten Steine müssen nicht durch Wässern gereinigt werden.

10

- Die Fahrt in die Deponie und die stets höher werdenden Deponiekosten entfallen. Deponien für Steinausbrüche müssen unten mit Kalziumverbindungen ausgelegt sein.

15

- Auf dem Hüttengelände muss kein Materiallager angelegt werden.
- Die Fluss- und Metalldurchdringungsmöglichkeiten in der Isolationsschicht sind geringer, weil keine Fugen vorhanden sind, das Schamotte- und Molermaterial vermischt ist und die Ecken und Unebenheiten besser ausgefüllt sind.

20 25 Temperaturmessungen bei seit längerer Zeit in Betrieb befindlichen Elektrolysezellen haben gezeigt, dass die Wannenböden mit erfindungsgemässen Isolationsschichten keine höheren Temperaturen anzeigen als Wannenböden mit konventionell gemauerten Isolationsschichten. Daher ist die Wärmeisolation mindestens als gleich gut zu bezeichnen.

Patentansprüche

1. Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolations-  
5 schicht und einer im wesentlichen aus Kohlenstoff be-  
stehenden Innenauskleidung mit eisernen Kathodenbarren,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
mindestens die unteren 75% der Bodenisolation aus einer  
10 mit mechanischen Mitteln verfestigten Schicht aus einem  
Granulat mit einer im wesentlichen zwischen 0,01 und 8 mm  
variierenden Korngrösse, welches die vollständig gemah-  
lenen, sonst jedoch unbehandelten Isolationsschichten -  
ohne die vor dem Mahlen mechanisch aussortierten Kohle-  
15 resten - von ersetzen Elektrolysewannen enthält, und  
die restlichen 0-25% aus einer Lage Schamottesteinen,  
gemahlenen Schamottesteinen und/oder Hüttentonerde be-  
stehen, während die Seitenwände der Stahlwanne aus-  
schliesslich mit Schamottesteinen isoliert sind.
2. Elektrolysewanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
net, dass das gemahlene Granulat hauptsächlich aus Mo-  
lersteinen, zum kleineren Teil aus Schamotte, je nach  
dem Isolationsmaterial der ersetzen Elektrolysezellen,  
und Einschlüssen aus Aluminium besteht.
3. Elektrolysewanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Höhe der verfestigten Granulat-  
schicht 250-300 mm beträgt.

4. Elektrolysewanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf der verfestigten Granulatschicht eine undurchlässige, flexible Graphitmembran, welche mit einer Trägerfolie aus Stahl verbunden ist, angeordnet ist.
5. Elektrolysewanne nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrösse zwischen 0,1 und 4 mm variiert.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0142459**

Nummer der Anmeldung

EP 84 81 0364

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, A	EP-A-0 063 547 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM) * Insgesamt *	1	C 25 C . 3/08
A	FR-A-2 104 870 (ALCAN RESEARCH)  ---		
A	FR-A-2 388 901 (UNION CARBIDE) & DE - A - 2 817 202 (Kat. D)  -----	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)

C 25 C 3

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 14-12-1984	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 Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
- L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument