

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(74)

Veröffentlichungsnummer:

0 197 003

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86810113.0

(51) Int. Cl.⁴: C 25 C 3/08

(22) Anmeldetag: 05.03.86

(30) Priorität: 22.03.85 CH 1275/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.10.86 Patentblatt 86/41(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

CH-3965 Chippis(CH)

(72) Erfinder: Scharpey, Wilhelm
Bernhardstrasse 41a
D-4300 Essen 16(DE)(72) Erfinder: Pawlek, Rudolf
Rue des longs Prés 16
CH-3960 Sierre(CH)

(54) Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium.

(57) Eine Elektrolysewanne (10) für die Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse umfasst eine äussere Stahlwanne (12), eine wärmedämmende, elektrische Isolation (14) und eine im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Innenauskleidung mit eisernen Kathodenbarren (18).

Mindestens im Bereich der innern Wannenoberfläche (26) sind die Uebergänge von Kohlenstoff zu Kohlenstoff bzw. von Kohlenstoff zu einem andern Werkstoff mit einer Fugenabdichtung (28) ausgestattet. Diese Fugenabdichtung (28) besteht aus einem schüttfähigen, bei Arbeitstemperatur gegen den schmelzflüssigen Elektrolyten und das geschmolzene Aluminium beständigen Material mit einem Schmelzpunkt oberhalb 1000°C und einer Dichte über 2,7 g/cm³.

Damit wird das Eindringen von schmelzflüssigem Aluminium oder Elektrolytmaterial in die Innenauskleidung der Elektrolysewanne (10) stark vermindert.

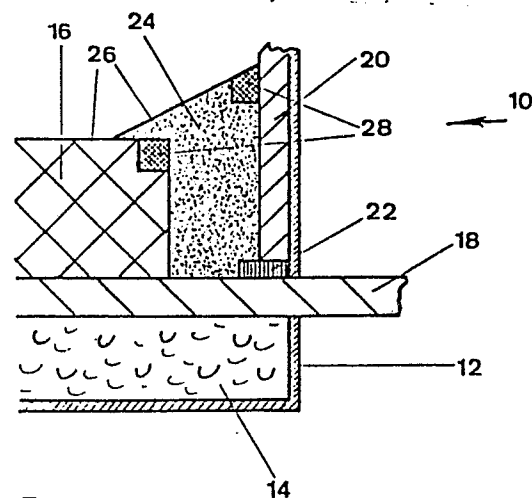


Fig.1

Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse, wobei die Elektrolysewanne eine äussere Stahlwanne, eine wärmedämmende, elektrische Isolation und eine im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Innenauskleidung mit eisernen Kathodenbarren umfasst.

10 Für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid wird dieses in einer Fluoridschmelze gelöst, die zum grössten Teil aus Kryolith besteht. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium sammelt sich unter der Fluoridschmelze auf dem Kohleboden der Zelle, wobei die
15 Oberfläche des flüssigen Aluminiums die Kathode bildet. In die Schmelze tauchen von oben Anoden ein, die bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen. An den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff
20 der Anoden zu CO_2 und CO verbindet. Die Elektrolyse findet in einem Temperaturbereich von etwa $940-970^\circ\text{C}$ statt.

Die Innenauskleidung der Elektrolysewanne besteht aus vorgebrannten Kathodenblöcken mit einem oder zwei eisernen Kathodenbarren. Diese Kathodenblöcke, auch Bodenkohlenelemente genannt, werden während des Zusammenbaus der Elektrolysewanne durch eine grüne, kohlenstoffhaltige Stampfmasse miteinander verbunden oder, nach einer anderen Ausführungsform, miteinander verklebt. Ueblicherweise ist der Boden
25 der Kohlenstoffauskleidung seitlich von Randsteinen bzw. -platten begrenzt, die ebenfalls aus vorgebranntem kohlenstoffhaltigem Material bestehen. Die Verbindung zwischen

den Kathodenblöcken und den Randsteinen bzw. -platten wird üblicherweise dadurch hergestellt, dass der Spalt zwischen diesen beiden Formkörpern durch die oben erwähnte Stampfmasse gefüllt wird.

5

Die Verbindungsstellen zwischen den Formkörpern und der Stampfmasse sind stets schwache Stellen der Innenauskleidung aus Kohlenstoff. Die während des Kalzinierens der Stampfmasse auftretende beträchtliche Schrumpfung führt dazu, dass eine Tendenz zur Trennung von Formkörpern und Stampfmasse vorhanden ist. Dies führt zur Bildung von Rissen in der Stampfmasse oder gar dazu, dass sich die Stampfmasse vom Formkörper absetzt. Auf diese Weise kann das schmelzflüssige Aluminium und/oder der Elektrolyt in die Kohlenstoffauskleidung eindringen und gegebenenfalls die eisernen Kathodenbarren erreichen. Bei chemischer Einwirkung des Aluminiums auf die Kathodenbarren kann es sogar zu deren teilweiser Auflösung kommen. Dadurch wird der Stromfluss durch die Elektrolysezelle stark behindert, Betriebsstörungen und schliesslich die Stilllegung der ganzen Elektrolysezelle sind die Folge.

Bereits in der DE-OS 25 29 215 ist versucht worden, die eisernen Kathodenbarren besser gegen Korrosion durch den Elektrolyten aus geschmolzenen Aluminiumsalzen zu schützen. Dies wird einerseits dadurch erreicht, dass auf die Verwendung von Gusseisen verzichtet und die Kathodenbarren bereits während der Herstellung der Bodenkohlenelemente eingepasst und mit ihrem Material ohne Verwendung von Gusseisen oder Stampfmasse fest verbunden sind. Andererseits werden nach der DE-OS 25 29 215 Bodenkohlenelemente verwendet, welche mit den Randplatten einstückig ausgebildet

sind.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, das Eindringen von schmelzflüssigem Aluminium oder Elektrolytmaterial
5 in die Innenauskleidung aus Kohlenstoff einer Elektrolysewanne und die damit zusammenhängende zwangsläufige Zerstörung der eisernen Kathodenbarren stark zu vermindern, wobei die eingesetzten Mittel die Herstellungskosten der Elektrolysewanne nicht wesentlich belasten sollen.

10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch mindestens im Bereich der inneren Wannenoberfläche mit einer Fugenabdichtung ausgestattete Uebergänge von Kohlenstoff zu Kohlenstoff bzw. von Kohlenstoff zu einem andern Werkstoff,
15 wobei die Fugenabdichtung aus einem schüttfähigen, bei Arbeitstemperatur gegen den schmelzflüssigen Elektrolyten und das geschmolzene Aluminium beständigen Material mit einem Schmelzpunkt oberhalb 1000°C und einer Dichte über $2,7\text{ g/cm}^3$ besteht.

20

Die Dichte über $2,7\text{ g/cm}^3$ ist offensichtlich notwendig, damit die Fugenabdichtung im geschmolzenen Aluminium nicht schwimmen kann.

25 Damit der Stromübergang vom Aluminium in den Boden der Kohlenstoffauskleidung nicht gestört wird, d.h. nicht einen höheren elektrischen Widerstand hat, muss die Fugenabdichtung auf die besonders gefährdeten Bereiche beschränkt bleiben. Daher sind bei den Uebergängen vorzugsweise auf
30 einer oder beiden Seiten der Fuge nutenartige Vertiefungen aus dem Kohlenstoff und/oder dem andern Werkstoff ausgespart, damit die Fugenabdichtung hineingegeben werden

kann. Dies betrifft insbesondere die Uebergänge von der Bordstampfmasse zu den Bodenkohlenelemente, von der Bordstampfmasse zu den Randsteinen bzw. der Isolation und/oder von Bodenkohlenelement zu Bodenkohlenelement. Als Fugen
5 ausgebildete Uebergänge können auf der ganzen Höhe mit Fugenabdichtungsmasse gefüllt werden. In der Praxis genügt es jedoch, wenn mindestens die obersten, d.h. an die innere Oberfläche der Kohlenstoffwanne grenzenden 5 cm aus Fugenabdichtungsmaterial bestehen. Der untere Teil kann dann mit
10 üblicher Stampfmasse oder auch mit gemahlenen Isolationsresten gefüllt werden.

Mit Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit erfüllen insbesondere folgende Materialien die an die Fugenabdichtung ge-
15 stellten Anforderungen:

Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Bariumoxid, Kalziumfluorid, Magnesiumfluorid, Bariumfluorid, Siliziumoxid, Eisen-III-Oxid, Siliziumkarbid, Titannitrid, Bornitrid, Chrom-III-
20 Oxid und Aluminiumoxid.

Die aufgeführten Materialien können einzeln oder gemischt mit mindestens einem andern aufgezählten Material als Fugenabdichtung eingesetzt werden. Obwohl beispielsweise auch
25 Titandiborid die gestellten technischen Anforderungen erfüllen würde, kann es mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit nicht vorteilhaft eingesetzt werden.

Die für die Fugenabdichtung eingesetzten Materialien liegen
30 bevorzugt in Pulverform vor. Sie können so am Einsatzort, beispielsweise in einer nutenartigen Ausnehmung, mechanisch verdichtet werden, insbesondere durch Vibrieren oder Stam-

pfen.

Die erfindungsgemässe Anordnung einer Fugenabdichtung bringt in erster Linie die folgenden Vorteile:

5

- Der schmelzflüssige Elektrolyt und das geschmolzene Aluminium finden weniger bzw. keine Risse oder Luftspalten zum Eindringen.
- 10 - Die Kohlenstoffauskleidung der Elektrolysewanne hat in ihrer Gesamtheit eine grössere Haltbarkeit und damit längere Lebensdauer, was einen bedeutenden finanziellen Vorteil bringt.
- 15 - Die Fugenabdichtung kann sowohl in Verbindung mit Kalt- als auch mit Warmstampfmassen verwendet werden.
- Die Boden- und Randauskleidung aus Kohlenstoff-Formkörpern kann ohne Bordstampfmasse direkt miteinander verbunden werden, in gleicher Weise wie die einzelnen Bodenkohlenelemente.
- 20

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Die schematischen vertikalen Schnitte bzw.
25 Teilschnitte zeigen in

- Fig. 1 einen Teilquerschnitt durch eine Elektrolysewanne mit konventionellen Bodenkohlenelementen,
- 30 - Fig. 2 einen Teilquerschnitt durch eine Elektrolysewanne mit einstückig ausgebildeten Bodenkohlenelementen und Randplatten,

- Fig. 3 einen Längsschnitt durch ein Bodenkohlenelement,
- Fig. 4 einen Querschnitt durch Fig. 3 an der Stelle IV-IV, und

5

- Fig. 5 einen Querschnitt durch Fig. 3 an der Stelle V-V.

Die in Fig. 1 teilweise dargestellte Elektrolysewanne 10 hat eine äussere Stahlwanne 12, die unten mit einer Boden-
10 isolationsschicht 14 ausgelegt ist. Auf dieser liegen, horizontal angeordnet, die Bodenkohlenelemente 16 mit den eisernen Kathodenbarren 18. Die Bodenkohlenelemente 16 bestehen aus amorphem Kohlenstoff, Semigraphit oder Graphit. Der eiserne Kathodenbarren 18 ist eingestampft, eingegos-
15 sen, eingeklebt oder ist im Passitz festgeklemmt.

Im seitlichen Bereich der Elektrolysewanne 10 ist ein Rand-
stein 20 angeordnet, der aus Kohlenstoff besteht. Dieser Randstein 20 ist von der Seitenwand der Stahlwanne 12 durch
20 eine nicht dargestellte elektrische Isolationsschicht getrennt und wird von einer Lage von Schamottesteinen 22 gestützt. Die Fuge zwischen den Bodenkohlenelementen 16 und den Randsteinen 20 bzw. den Schamottesteinen 22 ist mit einer Bordstampfmasse 24 gefüllt und bildet ein seitliches
25 schräges Bord.

Im Bereich der Wannenoberfläche 26 sind die Uebergänge von der Bordstampfmasse 24 zu den Bodenkohlenelementen 16 und den Randsteinen 20 mit je einer Fugenabdichtung 28 ge-
30 schützt. Diese ist in nutenartigen Ausnehmungen, die in den Formkörpern in Wannenlängsrichtung verlaufen, angeordnet.

In der Ausführungsform nach Fig. 2 besteht zwischen dem Randstein 20 aus Siliziumkarbid und dem einstückig ausgebildeten Bodenkohlenelement 16 keine mit Bordstampfmasse ^(24 in Fig. 1) gefüllte Fuge. Deshalb muss lediglich der Uebergang vom Randstein 20 zum Seitenbereich des Bodenkohlenelements 16 geschützt werden. Dies erfolgt wiederum mit einer pulverförmigen Fugenabdichtung 28, die in einer in Wannenlängsrichtung verlaufenden, nutenartigen Ausnehmung im Bodenkohlenelement 16 angeordnet und mechanisch verdichtet ist. Die nutenartige Ausnehmung für die Fugenabdichtung 28 kann im Schnitt eine Seitenlänge zwischen 5 und 10 cm haben und quadratisch oder rechteckig ausgebildet sein.

Das in Fig. 3 dargestellte Bodenkohlenelement 16 hat zwei in der Mitte in Abstand voneinander angeordnete eiserne Kathodenbarren 18. Die für die Kathodenbarren 18 aus dem Bodenkohlenelement 16 ausgesparten Nuten sind gegen die Mitte etwas verlängert, wodurch je eine Dehnungsfuge 30 entsteht. Diese sind mit pulverförmigem Fugenabdichtungsmaterial 28 gefüllt.

An den Stirnseiten 32 des Bodenkohlenelements 16 ist im obersten Bereich in Querrichtung je eine Ausnehmung für die pulverförmige Fugenabdichtung 28 ausgespart.

25

Der in Fig. 4 gezeigte vertikale Querschnitt im Bereich der Stirnseite 32 des Bodenkohlenelements 16 verläuft durch die ebenfalls in Querrichtung angeordnete Fugenabdichtung 28. Der vertikale Querschnitt von Fig. 5 zeigt die Fugenabdichtungen 28 in Längsrichtung des Bodenkohlenelements 16.

Werden die Bodenkohlenelemente 16 der Fig. 3-5 beispiels-

weise durch Kleben zusammengesetzt, so verläuft

- beidseits der Elektrolysewanne 10 eine Fugenabdichtung 28 in Längsrichtung, die von den bei den Stirnseiten 32 der Bodenkohlenelemente 16 angeordneten Fugenabdichtungen 28 zusammengesetzt ist,
 - auf beiden Stirnseiten 32 der Elektrolysewanne 10 je eine Fugenabdichtung 28, die von je einem endständigen Bodenkohlenelement 16 gebildet wird, und
 - zwischen je zwei Bodenkohlenelementen 16 eine in deren Längsrichtung verlaufende Fugenabdichtung 28.
- 15 Alle Fugenabdichtungen 28 grenzen an die innere Oberfläche der Kohlenstoffauskleidung.

Selbstverständlich kann nach anderen Ausführungsformen beispielsweise die Fugenabdichtung 28 zwischen den Bodenkohlenelementen 16 weggelassen werden.

Patentansprüche

1. Elektrolysewanne für die Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse, wobei die Elektrolysewanne (10) eine äussere Stahlwanne (12), eine wärmedämmende, elektrische Isolation (14) und eine im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Innenauskleidung mit eiser-
5 nen Kathodenbarren (18) umfasst,

gekennzeichnet durch

- 10 mindestens im Bereich der inneren Wannenoberfläche (26) mit einer Fugenabdichtung (28) ausgestattete Uebergänge von Kohlenstoff zu Kohlenstoff bzw. von Kohlenstoff zu einem andern Werkstoff, wobei die Fugenabdichtung (28) aus einem schüttfähigen, bei Arbeitstemperatur gegen
15 den schmelzflüssigen Elektrolyten und das geschmolzene Aluminium beständigen Material mit einem Schmelzpunkt oberhalb 1000°C und einer Dichte über 2,7 g/cm³ besteht.

2. Elektrolysewanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der Uebergänge auf einer oder beiden Seiten nutenartige Vertiefungen aus dem vorgebrannten Kohlenstoff und/oder dem andern Werkstoff ausgespart sind, wobei diese nutenartigen Vertiefungen der Aufnahme der Fugenabdichtung (28) dienen.

3. Elektrolysewanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Uebergänge von der Bordstampfmasse (24) zu den Bodenkohlenelementen (16), von der Bordstampfmasse (24) zu den Randsteinen bzw. -platten (20)

und/oder von Bodenkohlenelement (16) zu Bodenkohlenelement (16), mindestens im Bereich der obersten 5 cm, mit der Fugenabdichtung (28) ausgestattet sind.

4. Elektrolysewanne nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fugenabdichtung (28) aus mindestens einer Komponente der Gruppe, gebildet aus Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Bariumoxid, Kalziumfluorid, Magnesiumfluorid, Bariumfluorid, Siliziumoxid, Eisen-III-Oxid, Siliziumkarbid, Titannitrid, Bornitrid, Chrom-III-Oxid und Aluminiumoxid, besteht.
5. Elektrolysewanne nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Fugenabdichtung (28) pulverförmig ist.
6. Elektrolysewanne nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Fugenabdichtung (28) mechanisch verdichtet ist, vorzugsweise durch Vibrieren oder Stampfen.

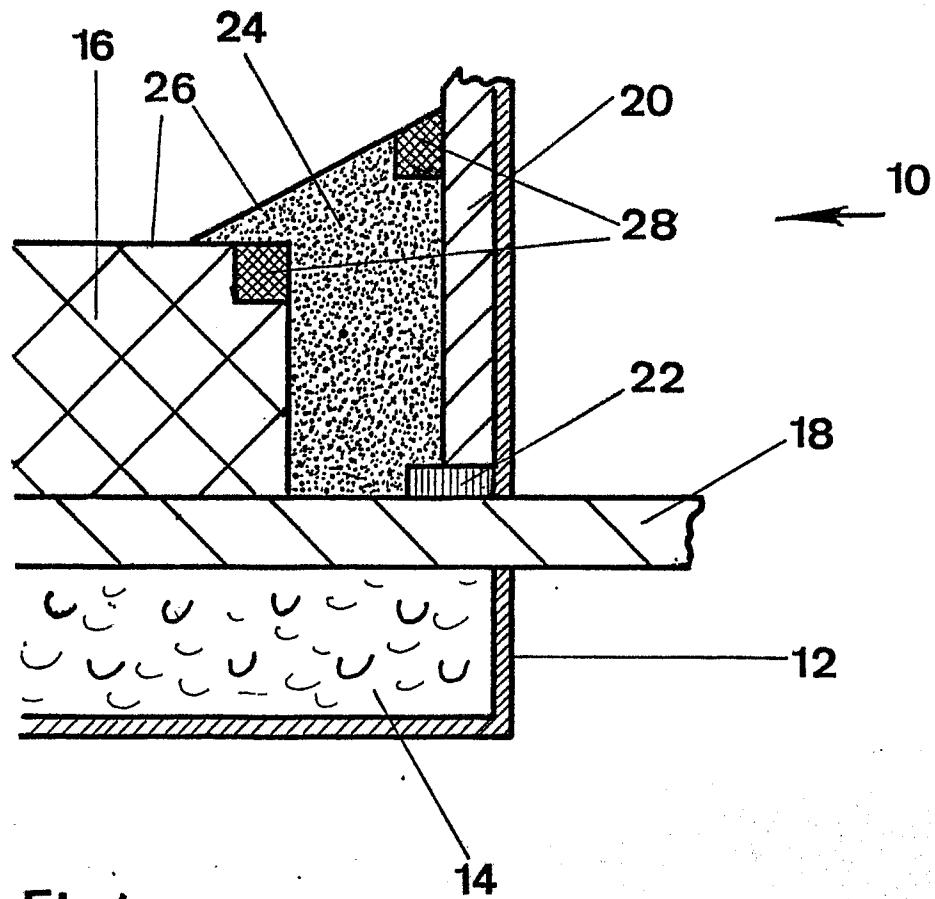


Fig.1

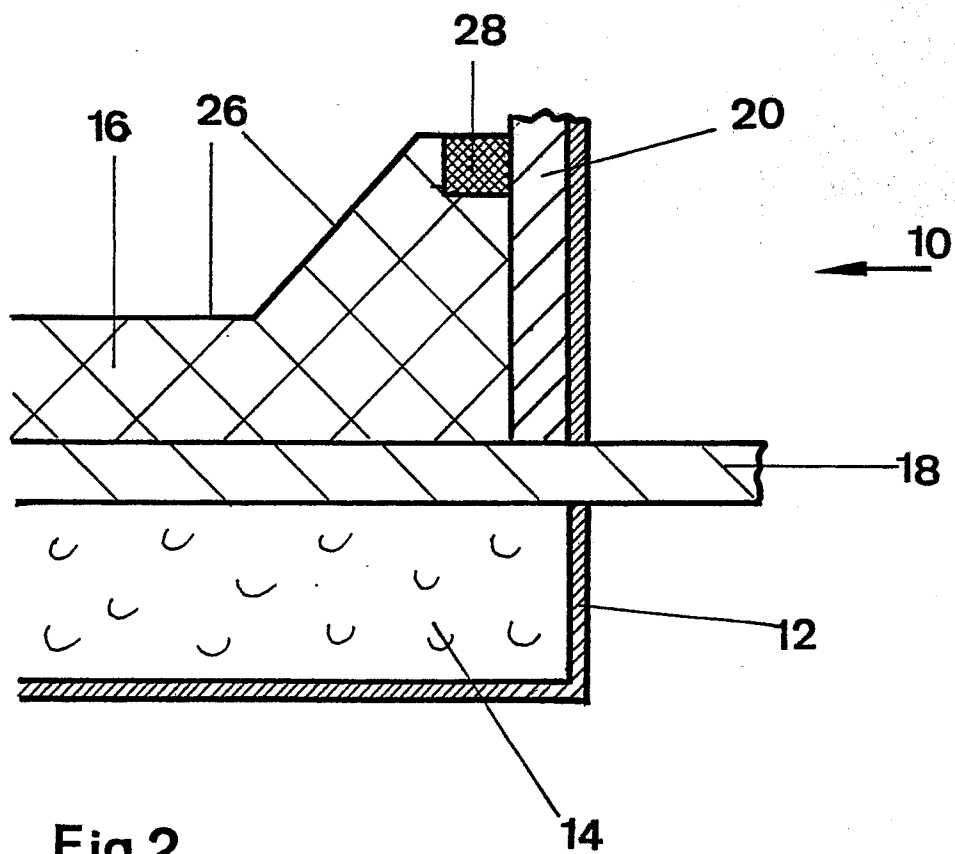
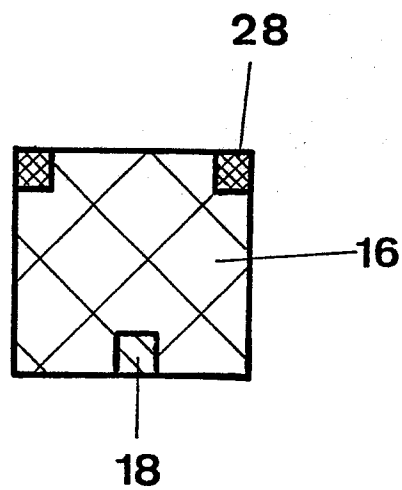
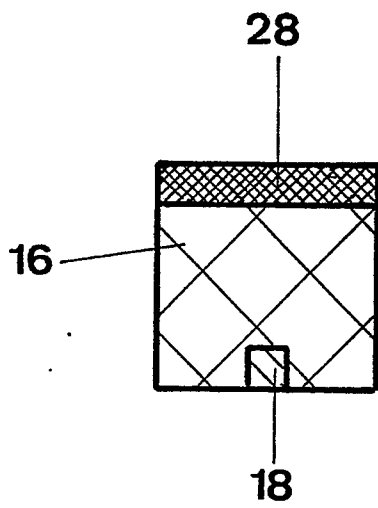
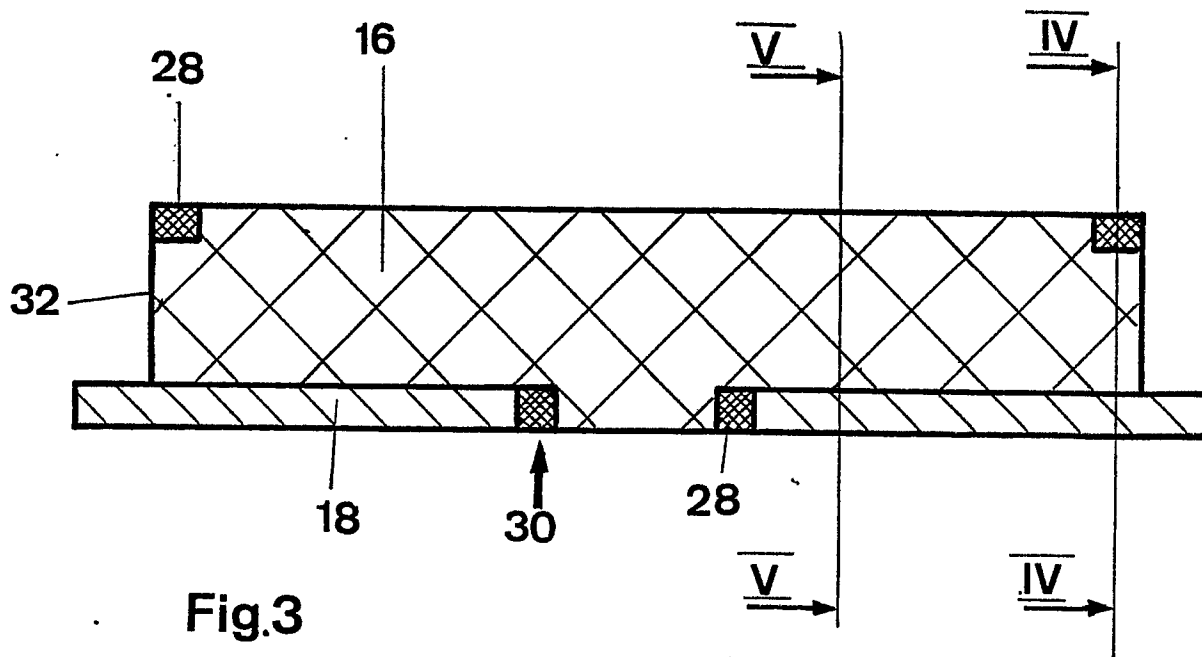


Fig.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0197003

Nummer der Anmeldung

EP 86 81 0113

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 256 173 (J. SCHMITT)		C 25 C 3/08
A	FR-A-1 553 345 (MONTECATINI)		
A	FR-A-2 338 336 (ALUMINIUM PECHINEY)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 C 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-06-1986	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			