

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420430.6**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 C 3/12**

㉔ Date de dépôt: **21.12.88**

③① Priorité: **22.12.87 FR 8718452**

④③ Date de publication de la demande:
28.06.89 Bulletin 89/26

⑥④ Etats contractants désignés:
CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Demandeur: **S.E.R.S. SOCIETE DES ELECTRODES & REFRACTAIRES SAVOIE**
Tour Manhattan - La Défense 26, place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Audras, Gabriel**
32, Quai Gailleton
F-69002 Lyon (FR)

Samanos, Bernard
30, rue Claude Jusseaud
F-69110 Ste Foy les Lyon (FR)

⑦④ Mandataire: **Séraphin, Léon et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

⑤④ **Perfectionnement aux revêtements de protection des rondins d'anodes précuites et de la partie émergente de ces anodes.**

⑤⑦ L'invention concerne un perfectionnement aux revêtements de protection contre la corrosion et l'oxydation à chaud des rondins d'anodes précuites et de la partie émergente de ces anodes destinées aux cuves d'électrolyse pour la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult, selon la revendication 1 du brevet principal. Le revêtement est constitué par un mélange de ciment d'aluminate de chaux à faible teneur en impuretés gênantes, ayant une teneur en alumine au moins égale à 70 % et de spinelle de magnésium, liés avec de l'eau, dans les proportions suivantes :

ciment d'aluminate de chaux :	10 - 99,9 %
Alumine :	0 à 80 %
Spinelle de magnésium :	0 à 10 %
Eau :	10 à 80 % du poids total des matières sèches.

Description

PERFECTIONNEMENT AUX REVETEMENTS DE PROTECTION DES RONDINS D'ANODES PRECUITES ET DE LA PARTIE EMERGEANTE DE CES ANODES

5 **DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

L'invention concerne un revêtement de protection contre la corrosion et l'oxydation à chaud destiné aux rondins d'anodes précuites et à la partie carbonée émergente de ces anodes utilisées dans les cuves de production d'aluminium par électrolyse d'alumine dissoute dans de la cryolithe fondue selon le procédé Hall-Héroult. Elle constitue une addition à la demande de brevet 86-16285 déposée le 14 novembre 1986.

10

ETAT DE LA TECHNIQUE

La plupart des cuves modernes pour la production électrolytique selon le procédé Hall-Héroult utilisent des anodes carbonées dites "précuites" obtenues par mise en forme à 120-160°C environ d'une pâte carbonée essentiellement constituée de coke (et/ou anthracite) et de brai, puis cuisson pendant une centaine d'heures à 1150/1200°C.

15

Lors de la mise en forme de la pâte, on ménage, à la partie supérieure de l'anode, un certain nombre de cavités souvent appelées "bouchons d'anode" dans lesquelles on introduira et scellera des rondins (ou des plaques d'aciers) qui serviront à la fois à suspendre l'anode au cadre anodique et à l'alimenter en courant. Le scellement est effectué par coulée de fonte ou plus rarement au moyen d'une pâte carbonée de composition spéciale.

20

Les rondins d'acier sont soumis à la fois à une température élevée et à l'effet corrosif des effluents fluorés émis par la cuve en fonctionnement. En outre, lors de certaines opérations, par exemple lors d'une descente d'anodes destinée à faire cesser un "effet anodique", ou lors de "vagues" dans l'électrolyte, du bain cryolithique fondu peut entrer en contact avec la base des rondins d'acier.

25

Ces diverses causes font que la teneur en fer de l'aluminium produit dans la cuve est sensiblement augmentée par la corrosion de base des rondins. Cette corrosion a aussi pour effet nocif de réduire la durée de vie de l'ensemble de suspension des anodes (rondins + barres de liaison entre les rondins et la tige d'anode) qui sont normalement récupérés et réutilisés après extraction de la cuve des anodes usées.

30

De même, la partie émergente des anodes, c'est-à-dire la partie supérieure 9 qui, en fonctionnement normal de la cuve d'électrolyse, n'est pas immergée dans l'électrolyte fondu, subit une dégradation par combustion, que l'on cherche à éviter par un recouvrement de bain d'électrolyse solidifié et broyé, éventuellement mélangé d'alumine, ou encore par une métallisation obtenue par projection d'aluminium liquide.

35

On a également cherché à protéger la base des rondins par différents procédés tels que la métallisation par projection d'aluminium liquide ou la mise en place, autour des rondins, d'une collerette en aluminium laissant avec le rondin (ou la plaque) un espace de 10 à 30 mm que l'on remplit d'une pâte carbonée coulée à chaud. On a proposé pour cela des pâtes carbonées classiques (coke et/ou anthracite et/ou graphite + brai) ou des compositions plus complexes comportant des produits organiques polymérisables et cokéfiabiles tels que résines époxy, résines furfuryliques, etc... (demande de brevet allemand DE-AS 25 47 061).

40

Toutefois, ces compositions hydrocarbonées ont pour inconvénient majeur de provoquer, dès la mise en service de l'anode, qui atteint progressivement sa température d'équilibre, un dégagement de vapeurs d'hydrocarbures provenant du craquage de la pâte carbonée. Certains composés aromatiques ainsi formés sont soupçonnés d'effets physiologiques néfastes, et, en outre, ils polluent et favorisent l'obstruction des circuits d'aspiration et de lavage d'effluents sur les cuves d'électrolyse. Pour toutes ces raisons, les "pâtes de collerettes" composées uniquement de produits carbonés ne satisfont plus les exploitants de cuves d'électrolyse à anodes précuites. Or, la tendance actuelle est, précisément, de produire dans les cuves un aluminium primaire de pureté aussi élevée que possible. La corrosion de la base des rondins étant une des sources de fer dans l'aluminium produit, il importait donc de trouver un moyen de protection efficace et qui, de préférence, s'applique également à la partie carbonée émergente des anodes.

45

50 **RAPPEL DE L'INVENTION, OBJET DU BREVET PRINCIPAL**

L'objet du brevet principal est une composition de pâte de collerette ne présentant pas les inconvénients des pâtes carbonées, et assurant une protection efficace de la base des rondins d'acier et éventuellement de la partie carbonée émergente des anodes pendant toute la durée de vie des anodes (soit une vingtaine de jours en moyenne). Cette composition est essentiellement caractérisée par un agrégat carboné tel que coke, graphite artificiel, déchets d'anodes ou d'électrodes semi-graphite à faible teneur en cendre (de préférence < 2%) lié par un ciment d'aluminate de chaux, à faible teneur en impuretés gênantes (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Cr_2O_3 , teneur totale de préférence inférieure à 1%) ayant une teneur en alumine au moins égale à 70% et, de préférence, au moins égale à 80%, l'ensemble étant lié par addition d'eau.

60

Ces impuretés sont qualifiées de gênantes car, introduites dans le bain d'électrolyse, elles sont réduites et les métaux correspondants Si, Fe, Ti, Cr, Mn, K s'allient à l'aluminium liquide.

Une addition complémentaire de spinelle de magnésium (Al_2O_3 , MgO), dont la conductivité thermique est élevée, permet d'abaisser la température de la surface de l'anode, retardant ainsi l'oxydation.

On peut également effectuer dans la pâte une addition d'alumine, par exemple de l'alumine pour électrolyse ou de l'alumine globulaire, à une teneur pouvant constituer jusqu'à 50 % du poids total de l'agrégat.

La teneur pondérale en ciment, exprimée en pour-cent en poids de l'agrégat (produit carboné + additifs) est comprise entre 10 et 60 % et, de préférence, de 15 à 50 %. On convient de désigner par "matière sèche" l'ensemble de l'agrégat (produit carboné, alumine, additifs) et du ciment.

Pour la protection de la partie émergente de l'anode, les mêmes compositions conviennent, mais il est alors préférable de les appliquer par projection au pistolet. Pour cela, il est nécessaire, en fonction du type de pistolet utilisé, de contrôler la granulométrie de l'agrégat et du ciment (inférieure à 1 mm et, de préférence, inférieure à 0,5 mm) et d'augmenter sensiblement la quantité d'eau.

Cette quantité d'eau sera fixée, par exemple, entre 10 et 70 % en poids par rapport à la matière sèche (telle que définie ci-dessus) pour l'utilisation sous forme de pâte de collerette et, jusqu'à 60% en poids pour l'utilisation sous forme de pâte fluide à projeter au pistolet.

OBJET DE LA PRESENTE INVENTION

L'objet de la présente invention est une composition de protection ne présentant pas les inconvénients des pâtes carbonées ou comportant un agrégat carboné, et assurant une protection efficace de la base des rondins d'acier et éventuellement de la partie carbonée émergente des anodes pendant toute la durée de vie des anodes (soit une vingtaine de jours en moyenne). Cette composition est essentiellement caractérisée par un mélange de ciment d'aluminate de chaux, à faible teneur en impuretés gênantes (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Cr_2O_3 , teneur totale des préférence inférieure à 1%) ayant une teneur en alumine au moins égale à 70%, et, de préférence, au moins égale à 80% et de spinelle de magnésium dans une proportion de 0 à 10%. On peut, en outre, ajouter de l'alumine en poudre fine dans une proportion pouvant atteindre 90 % des matières sèches. Les compositions couvertes par l'invention sont donc situées dans les intervalles suivants :

ciment d'aluminate de chaux	99,9 à 10 % en poids
alumine en poudre fine < 0,5mm	0 à 90 %
spinelle de magnésium < 0,1mm	0 à 10 %

La teneur en eau peut se situer entre 10 et 80 % du poids des matières sèches, les teneurs entre 10 et environ 50% correspondant à une composition pâteuse, utilisable comme pâte de collerette, et les teneurs allant jusqu'à 80% correspondant à une pâte fluide utilisable par projection au pistolet, avec, dans ce cas, une granulométrie des matières sèches inférieure à 1 mm et de préférence inférieure à 0,5 mm.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Cas de la protection de la partie émergente des anodes

Le revêtement protecteur de la partie émergente d'anodes précurées a été mis en oeuvre selon quatre formulations pour application par pulvérisation au pistolet, que l'on adapte -en diminuant la teneur en eau- pour l'utilisation en pâte de collerettes .

	<u>SECAR</u>	<u>Al_2O_3</u>	<u>Spinelle de Magnésium</u>	<u>H_2O</u>
A	18	25	5	50
B	29,2	25,1	5	38,7
C	35,9	13,4	10	38,7
D	61,3	0,1	0	38,7

Les conditions de pulvérisation ont été les suivantes : le substrat carboné pour les tests est constitué par une carotte de 30 mm de diamètre et de 120 mm de haut.

On applique les différentes compositions A,B,C,D sur un groupe d'échantillons et on conserve un certain nombre de témoins sans revêtement. L'ensemble des échantillons est traité 1 heure à 1000°C sous azote pour enlever toute trace d'eau. On effectue ensuite un test de carboxyactivité de 2 heures à 1000°C sous un débit de CO_2 de 50 litres/heure. En fin de test, on refroidit les échantillons sous courant d'azote et on pèse chaque carotte pour déterminer sa perte de poids. Les résultats sont exprimés en milligrammes rapportés à une surface de 1 cm^2 et à une durée de heure. Le résultat est donc donné en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

On a obtenu les résultats suivants :

Carottes recouvertes
par pulvérisation:

5	A	36
	B	36
	C	38
	D	38
	Témoins (sans revêtement)	47

10

On note l'efficacité particulière des formulations A et B qui réduisent la réactivité au CO₂ de près de 25 %.

Des tests de longue durée ont été effectués en condition industrielle, sur la partie émergente des anodes d'un certain nombre de cuves d'électrolyse Hall-Héroult. Les résultats sont moins précis du fait que les mégots d'anodes usées sont après leur retrait de la cuve, enrobés de bain d'électrolyse dont la séparation n'est jamais parfaite, mais ils confirment l'ordre de grandeur de 25% de diminution de l'oxydation de la partie émergente des anodes précurties.

15

Cas de la protection des rondins d'anodes précurties

Pour la protection des rondins d'anodes, le revêtement protecteur est mis en place à l'état de pâte. Les conditions de corrosion en cours d'électrolyse étant difficiles à simuler, on a procédé aux tests en conditions réelles, par mesure de la diminution du diamètre des rondins après extraction des anodes usées (soit après environ 3 semaines de séjour dans la cuve d'électrolyse).

20

Les compositions, pour cet usage, sont comprises dans les limites suivantes:

25	Ciment :	10 à 99,9 %
	Alumine :	0 à 80 %
	Spinelle de Mg	0 à 10 %

Les compositions optimales exprimées en rapport Ciment Secar/ciment Secar + Al₂O₃ + Spinelle étant situées entre 5 et 50%. Le pourcentage d'eau à ajouter dépend de la teneur en ciment et de la granulométrie de l'alumine. Il se situe entre 30 et 50 et de préférence entre 35 et 45% en poids par rapport aux matières sèches (c'est-à-dire 35 à 45 grammes d'eau pour 100 grammes du mélange ciment Secar + alumine + spinelle de magnésium). La diminution de corrosion des rondins d'anode est évidente dès le premier cycle et s'accroît au cours des cycles suivants. On peut estimer que la durée de vie utile des rondins d'anodes est prolongée d'au moins 30 %.

35

Bien que l'invention ait été décrite dans le cas particulier de l'utilisation de ciment Secar, elle s'applique de la même façon avec tout ciment à base d'aluminate de calcium ayant une teneur en alumine au moins égale à 70% et de préférence au moins égale à 80%. On rappelle ci-après la composition des ciments Secar 80 et 71 de la Société LAFARGE FONDU INTERNATIONAL et du Spinelle de Magnésium, de PEM (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE):

40

45

50

55

60

65

	<u>SECAR 80</u>		<u>SECAR 71</u>		<u>SPINELLE Mg</u>	
Al ₂ O ₃	80,5%	} 98,5%	71 %	} 98%	67 - 71 %	5
CaO	18,0%		27 %		≤ 0,5	
SiO ₂	0,20%		0,35%		≤ 1,0	
Fe ₂ O ₃	0,15%	} 0,43%	0,25%	} 0,72%	≤ 0,16	10
TiO ₂	0,03%		0,05%		-	
K ₂ O	0,03%		0,05%		-	
Cr ₂ O ₃	0,01%	}	0,01%	}	-	15
Mn ₂ O ₃	0,01%		0,01%		-	
MgO	0,1%		0,2%		28 - 31 %	
Na ₂ O	0,25 %		0,35%		-	20
SO ₃	0,1%		0,15%		-	
P ₂ O ₅	traces		-		traces	
B ₂ O ₃	-		-		traces	25

30

Revendications

35

1. Perfectionnement aux revêtements de protection contre la corrosion et l'oxydation à chaud des rondins d'anodes précuites et de la partie émergente de ces anodes destinées aux cuves d'électrolyse pour la production d'aluminium par le procédé Hall Héroult, selon la revendication 1 du brevet principal, caractérisé en ce que le revêtement est constitué par un mélange de ciment d'aluminate de chaux à faible teneur en impuretés gênantes, ayant une teneur en alumine au moins égale à 70%, et de spinelle de magnésium, liés avec de l'eau, dans les proportions suivantes :

40

ciment d'aluminate de chaux : 10 - 99,9%

45

Alumine : 0 à 80 %

Spinelle de magnésium : 0 à 10 %

Eau : 10 à 80 % du poids total des matières sèches.

50

2. Revêtement, selon revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, jusqu'à 90 % en poids d'alumine en poudre fine inférieure à 0,5 mm.

55

3. Revêtement de protection selon rev. 1 ou 2 caractérisé en ce que, pour une application par pulvérisation sur la partie émergente des anodes précuites, la composition est comprise, de préférence, dans les limites suivantes :

60

65

EP 0 322 326 A1

	Matières sèches	100 parties en poids
	(ciment d'aluminate de chaux, spinelle de magnésium et éventuellement alumine)	
5	Eau	10 à 80 parties en poids.

10

4. Revêtement de protection, selon revendication 1 caractérisé en ce que, pour l'application en pâte de collerette sur les rondins d'anodes, la composition est comprise, de préférence, dans les limites suivantes:

15

	Ciment d'aluminate de chaux :	20-99,9 %
	alumine en poudre fine :	0-80 %
20	spinelle de magnésium :	0 à 10 %
	Eau	30-50 % du poids des matières sèches

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0430

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.4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 18, mai 1987, page 514, résumé no. 146044w, Columbus, Ohio, US; & BR-A-85 00 347 (ARDAL OG SUNNDAL VERK A/S) 09-09-1986 * Résumé * ---	1	C 25 C 3/12
A	DE-A-2 306 576 (ZIRCONAL PROCESSES LTD) * Pages 14,15, revendications * ---	1	
A	EP-A-0 056 708 (MARTIN MARIETTA CORP.) * Pages 15,16, revendications * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 8, 1985, page 257, résumé no. 57975w, Columbus, Ohio, US; A.I. SPRYGIN et al.: "Magnesian concrete blocks for nonferrous metallurgy mills", & OGNEUPORY 1985, (5), 47-9 * Résumé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 C 3 C 25 C 7
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-03-1989	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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			