

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89123755.4

51 Int. Cl.⁵ **C25C 3/12**

22 Anmeldetag: 22.12.89

30 Priorität: 17.01.89 DE 8900473 U

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: **HOOGO VENS ALUMINIUM
HÜTTENWERK GMBH**
Schleusenstrasse
D-4223 Voerde(DE)

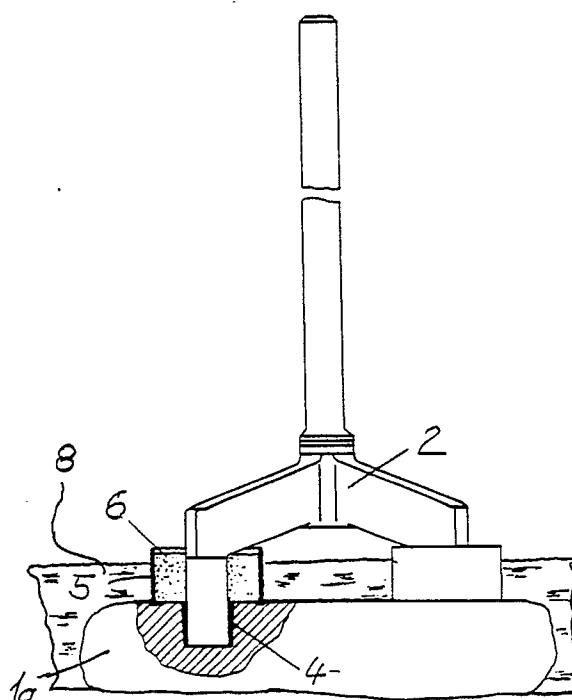
72 Erfinder: **Müllerthann, Michael**
Spellenerstrasse 5
D-4223 Voerde 2(DE)
Erfinder: **Weuster, Werner, Dr.**
Theodor-Fontane-Strasse 2
D-4220 Dinslaken(DE)

74 Vertreter: **Müller, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing. et al**
Müller, Schupfner & Gauger
Maximilianstrasse 6 Postfach 10 11 61
D-8000 München 1(DE)

54 **Schutzmantel für Stromzuführungselemente.**

57 Zur Verminderung von Gesundheitsgefährdungen durch zum Schutz von Anoden-Stromzuführungselementen von Elektrolysezellen dienenden Schutzmänteln (5) wird als Bindemittel für die aus insbesondere Petrolkoks bestehende Masse (6) Petrolpech in einem Anteil zwischen insbesondere 32 und 42 % verwendet.

Fig. 2



EP 0 378 842 A1

SCHUTZMANTEL FÜR STROMZUFÜHRUNGSELEMENTE

Die Erfindung bezieht sich auf einen Schutzmantel zum Schutz von Anoden-Stromzuführungselementen von Elektrolysezellen für die Aluminiumherstellung der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Gattung.

Derartige Schutzmäntel sind bereits bekannt (CH-PS 625 560, DE-AS 2 547 061). Sie dienen dazu, die Stromzuführungselemente zu den eigentlichen Anoden, die vorwiegend aus Elektrodenkohle (Anodenkohle) bzw. Blockanoden bestehen, gegenüber dem Elektrolytbad zu schützen. Da die Stromzuführungselemente vielfach aus Stahl bestehen, ergibt sich beim Eintauchen solcher Stromzuführungselemente in das Elektrolytbad eine Auflösung des Stahls, wodurch einerseits der Reinheitsgrad des Aluminiums bei der Aluminiumherstellung vermindert, andererseits aber die Standzeit der Anoden in der Elektrolysezelle vermindert wird, in der Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd in einer Kryolithschmelze erzeugt wird. Der Schutzmantel der bekannten Gattung weist als Bindemittel für den Petrolkoks der die Übergangsstelle des Stromzuführungselements zur Anode umgebenden Masse Steinkohlenteerpech auf, dessen Erweichungspunkt bei etwa 113 °C liegt und der einen Verkokungswert (n. Conradson) von ca. 56 % sowie eine Dichte von über 1,3 g/ml aufweist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß derartige Schutzmäntel insbesondere beim Anbringen der Stromzuführungszapfen an den Anodenkohlen Benzo(a)pyren freigegeben, wodurch die Umwelt und vor allem die mit den Anoden umgehenden Personen gesundheitlich beeinträchtigt werden können.

Eine Abhilfe solcher umweltbelastenden Anlage wäre die Installierung von Filter- und dergleichen Entsorgungsanlagen, wozu jedoch große Investitionskosten aufzubringen sind, zumal solche Filter in der Regel auch explosionsgeschützt ausgebildet sein müssen. Trotz dieser hohen Aufwendungen müssen aber auch die Filter- oder dergleichen Anlagen wieder entsorgt werden, was zu neuen Problemen führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Schutzmantel der eingangs genannten Gattung mit einfachen Mitteln dahingehend zu verbessern, daß er trotz einfacher und preisgünstiger Herstellbarkeit weniger Gesundheitsgefährdungen verursacht und daher die Einrichtung von Reinigungs-Spezialanlagen überflüssig macht. Dennoch soll der Schutzmantel eine lange Anodenstandzeit in der Elektrolysezelle gewährleisten.

Die Erfindung besteht darin, daß das Bindemittel der den Petrolkoks aufweisenden Masse rings um die Verbindungsstelle zwischen dem Stromzuführungselement und der Anode aus Petrolpech besteht. Bevorzugt wird ein solches Petrolpech mit folgenden Werten:

Erweichungspunkt (nach Mettler)	100 - 150 °C
(nach Kraemer-Sarnow)	70 - 130 °C
Verkokungswert (nach Conradson)	40 - 45 %
Ascheanteil	bis 0,10 %
Schwefelanteil	bis 0,30 % insb. bis 0,25 %
Dichte (bei 20 °C)	1,15 - 1,25 g/cm ³ insb. 1,2 g/cm ³
Helligkeit (nach Barrett)	16
Farbe	dunkelbraun bis schwarz

Ein derartiges braun-schwarzes Petrolpech vertreibt z.B. die Firma Rütgerswerke AG, Duisburg, unter dem Handelsnamen WR-Harz 95 D; es bildet ein Gemisch verschiedener Thermopolymerisate und ist unverseifbar sowie in Aromaten und Chlorkohlen-Wasserstoffen löslich. Es enthält neben Poly-Cumaron-Inden auch Polystyrole, Polycyclopentadiene und Polyolefine.

Es ist an sich bekannt (US-PS 4 086 156, DE-OS 2 308 971, 2 243 490), Petrolpech insbesondere im Gemisch mit Steinkohlenteerpech als Bindemittel zu verwenden; dabei werden jedoch die Elektroden selbst hergestellt und nicht deren Schutzmantel, dabei wird aber wegen Rissebildung von deren Verwendung abgeraten, sofern nicht Spezialmaßnahmen ergriffen werden.

Es hat sich aber gezeigt, daß bei Verwendung des oben genannten Bindemittels die gestellte Aufgabe bei der Erfindung insbesondere dann besonders gut gelöst werden kann, wenn der Bindemittelanteil an der Masse zwischen 32 und 45 % beträgt. Dabei sollte das Petrolkoks zu 40 - 70 % aus Feinkorn einer Korngröße von bis zu etwa 0,3 mm bestehen, während der Rest des Petrolkokes im wesentlichen aus

Grobkorn einer Korngröße zwischen etwa 0,5 und 5 mm besteht.

Es hat sich gezeigt, daß der erfindungsgemäße Schutzmantel den bisher bekannten, Steinkohlenteerpech als Bindemittel aufweisenden Schutzmantel nicht nur hinsichtlich der einfachen Herstellung entspricht, sondern vor allem weitaus weniger umweltbelastende Wirkungen ausübt: So wird die Benzo(a)pyren-
 5 Belastung nicht nur bei einer Auslöseschwelle von 2000 ng/m³ erheblich unterschritten, sondern wird auch ein zu erwartender TRK-Wert von 2000 ng/m³ dauerhaft sicher eingehalten. Infolgedessen müssen keine zusätzlichen Reinigungsanlagen installiert werden und erübrigt sich auch die Entsorgung derselben. Überraschenderweise bildet der neue Schutzmantel auch eine verbesserte Haftung sowohl an der Anoden-
 10 oberfläche als auch an der Oberfläche der Stromzuführungselemente, insbesondere Stahl. Sogar gegenüber Bitumen ist das Petrolpech als Bindemittel wesentlich vorteilhafter.

Es ist besonders vorteilhaft, ein Petrolpech mit einem Erweichungspunkt zwischen 110 °C und 120 °C mit einer Dichte zwischen 1,10 und 1,25 g/cm³ und mit einem Verkokungswert zwischen 35 % und 50 % als Bindemittel zu verwenden.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Zeichnung im folgenden noch näher erläutert:
 15 Dabei zeigen:

Fig. 1 eine Seitenansicht, teilweise im Querschnitt, einer mit einem Stromzuführungselement versehene Anode, wie sie bei der Aluminiumherstellung in Elektrolysezellen verwendet wird;

Fig. 2 den gleichen Gegenstand wie von Fig. 1 in einer späteren Verfahrensstufe, wenn ein großer Teil der Kohlenstoffanode im Elektrolytbad bereits verbraucht ist und die Oberflächen der Anode von einem
 20 Teil des Elektrolytbades überdeckt sind, und

Fig. 3 einen Teilausschnitt aus Fig. 1/2 im Bereich der Übergangsstelle zwischen dem Stromzuführungselement und der Anode.

Gemäß Fig. 1 ist eine sogenannte "Blockanode", bestehend aus mit insbesondere Steinkohlenteerpech gebundenem Elektrodenkoks, als Anode 1 mit einem Stromzuführungselement derart verbunden, daß die
 25 von dem Joch 2 des aus Stahl bestehenden Stromzuführungselements abstehenden Zapfen 3 in Aussparungen an der Oberseite der Anode 1 versenkt und mit Hilfe von Stampfmasse oder Grauguß GG verankert sind.

Darüber hinaus ist der Übergangs- bzw. Verbindungsbereich zwischen dem Zapfen 3 und der Anode 1 ringförmig mit einer Masse 6 umgeben, die aus Petrolkoks und einem Bindemittel besteht. Der Schutzmantel
 30 wird vervollständigt durch einen Aluminiumring 5 rings um die Masse 6. Zusätzlich sind die Außenseiten des Aluminiumrings 5 der Anodenkohle bzw. Blockanode 1 mit einer Aluminiumschicht besprüht.

Während zu Beginn des Elektrolyseverfahrens nur der untere Teil der Anode 1 in das Elektrolytbad eintaucht, wird mit zunehmendem Abbrennen der Blockanode 1 diese immer tiefer in das Elektrolytbad eingesenkt, bis gemäß Fig. 2 auch die Oberseite 1b der Anode 1 von Elektrolytbad 8 überflutet wird.
 35 Dadurch, daß das Elektrolytbad 8 infolge der Anbringung des aus der Masse 6 und dem Aluminiumring 5 gebildeten Schutzmantels der Zutritt zu den Stahlteilen des Stromzuführungselements verwehrt wird, kann sich der Stahl nicht zersetzen bzw. auflösen, was zum vorzeitigen Ausfall der Restanode 1a führen würde. Die Anbringung des Schutzmantels erlaubt daher eine Verlängerung der Anodenstandzeit in der Elektrolysezelle und verbilligt daher die Aluminiumherstellung.

Gemäß Fig. 3 ist gezeigt, daß die Masse 6 einerseits aus Grobkorn 6a und andererseits aus Feinkorn 6b eines Petrolkoks besteht, das mit Hilfe von Petrolpech als Bindemittel 6c zusammengehalten wird. Das Grobkorn 6a weist eine durchschnittliche Korngröße zwischen 1 und 3 mm auf, während das Feinkorn durch ein Sieb hindurchfällt, das Körner mit 0,3 mm und größer zurückhält. Der Anteil des Feinkorns 6b beträgt 40 - 70 % des Petrolkoks, während der Rest desselben aus Grobkorn 6a besteht, so daß der
 45 Gesamtanteil an Feinkorn 6b und Grobkorn 6a, d.h. an Petrolkoks, an der Masse 6 zwischen 55 und 75 % und der Anteil an Petrolpech als Bindemittel 6c zwischen 25 und 45 %, insbesondere zwischen 30 und 42 % beträgt. Bei etwa 32 % sind die besten Ergebnisse erzielbar nicht nur hinsichtlich der Verminderung der Gesundheitsgefährdung, sondern auch hinsichtlich der mechan. Festigkeit.

Das Ausgangsmaterial wird bei 130-200 °C 20 bis 25 Minuten lang gemischt und in Blöcken abgeformt
 50 oder in einer Kühltrommel granuliert. Die abgeformten Blöcke werden gelagert und je nach Bedarf in einer Brechanlage auf ca. 3 - 12 mm zerkleinert und abgesackt oder in einem Silo gelagert. Im Bedarfsfall kann das Petrolkoks mit dem Bindemittel aber auch erst an Ort und Stelle vermischt und zur Herstellung des Schutzmantels verwendet werden. Dabei wird zuerst der Aluminiumring 5 rings um die betreffende Übergangsstelle an der Oberfläche 1b der Anode 1 in schmalen ringförmigen Nuten angebracht und
 55 danach die Masse 6 in den Innenbereich zwischen dem Aluminiumring 5 und dem Zapfen 3 des Stromzuführungselements eingefüllt wird. Nach dem Einfüllen wird die Oberseite der Masse 6 abgedichtet, damit beim Besprühen der Anode 1 einschließlich der insbesondere aus Aluminium bestehenden Ringe 5 mit flüssigem Aluminium keine Masse 6 durch den Sprühstrahl aufgewirbelt wird. Das Abdichten verhindert

auch das Eindringen von Aluminiumoxyd aus der Elektrolysezelle. Das Abdichten erfolgt insbesondere durch Sintern der Masse bei ca. 600 °C, wodurch die Oberfläche mit einer dichten Sinterhaut 6d überzogen wird, was sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

5

Ansprüche

1. Schutzmantel zum Schutz von Anoden-Stromzuführungselementen von Elektrolysezellen für die Aluminiumherstellung bei der das oder die mit der Anode, insbesondere einer Kohlenstoffanode, verbundene(n) Stromzuführungselement(e), zum Beispiel Stromzuführungszapfen oder -spaten, im Bereich rings um die Übergangs- bzw. Verbindungsstelle(n) zur Anode mit (je) einer Masse aus Petrolkoks und einem Bindemittel umgeben ist (sind), dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (6c) der Masse (6) aus Petrolpech besteht.
2. Schutzmantel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Petrolkokes an der aus diesem und dem Bindemittel (6c) gebildeten Masse (6) 55 - 75 % beträgt.
3. Schutzmantel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels an der Masse zwischen 32 % und 42 % beträgt.
4. Schutzmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoks zu 40 - 70 % aus Feinkorn (6b) einer Korngröße von bis zu 0,3 mm und im übrigen im wesentlichen aus Grobkorn (6a) einer Korngröße zwischen 0,5 und 5 mm besteht.
5. Schutzmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse (6) von einem Aluminiumring (5) umgeben ist.
6. Schutzmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (6c) der Masse (6) aus Petrolpech mit einem Erweichungspunkt zwischen 110 und 120 °C, einer Dichte zwischen 1,10 und 1,25 g/cm³ und einem Verkokungswert zwischen 35 und 50 % besteht.
7. Schutzmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an der Oberfläche mit einer Sinterhaut (6d) überzogen ist.

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

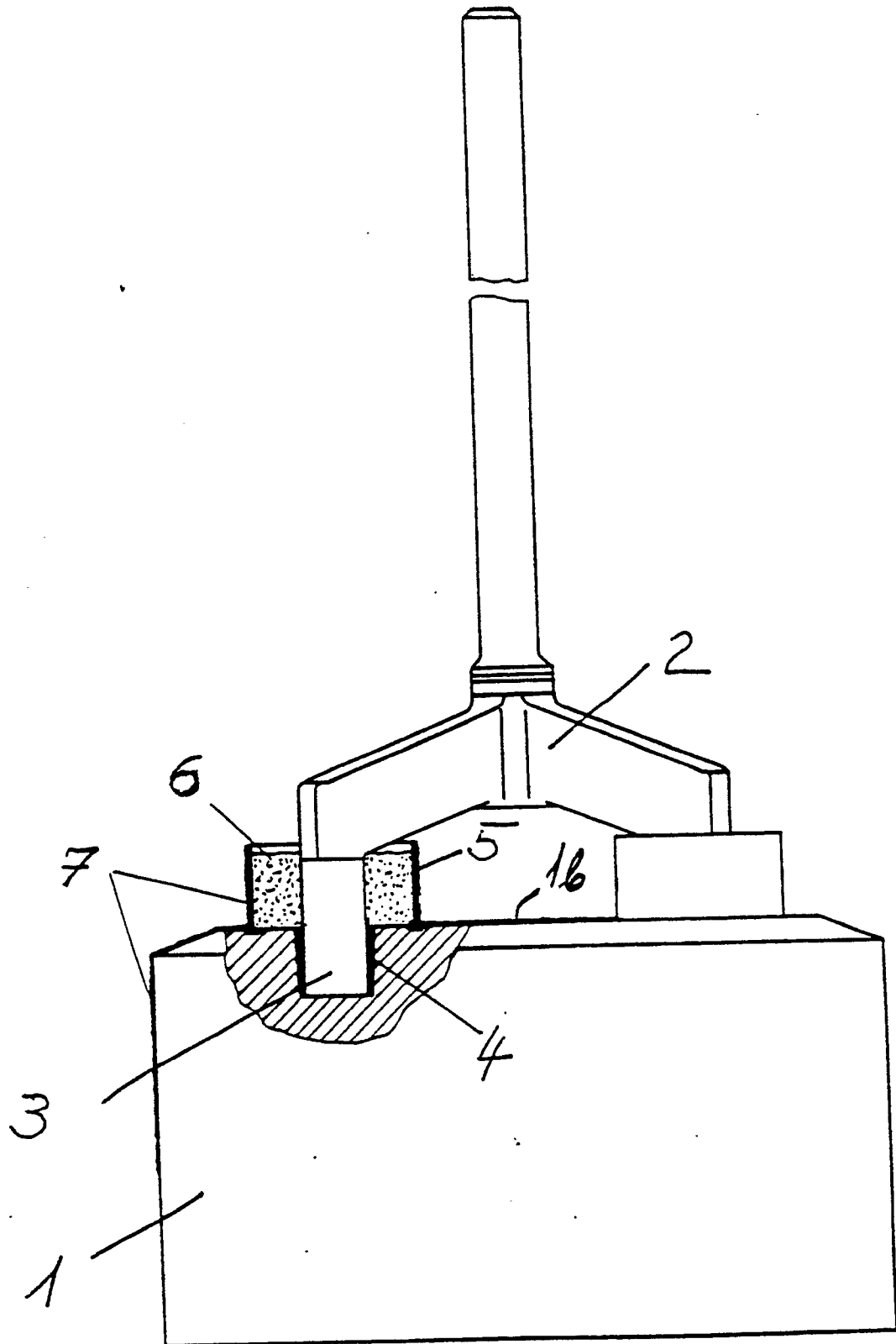


Fig. 2

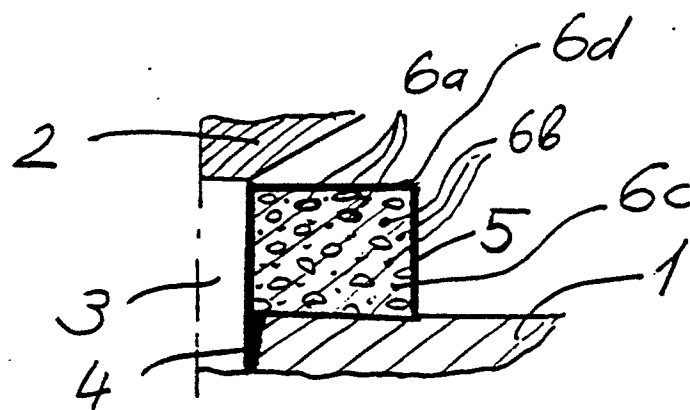
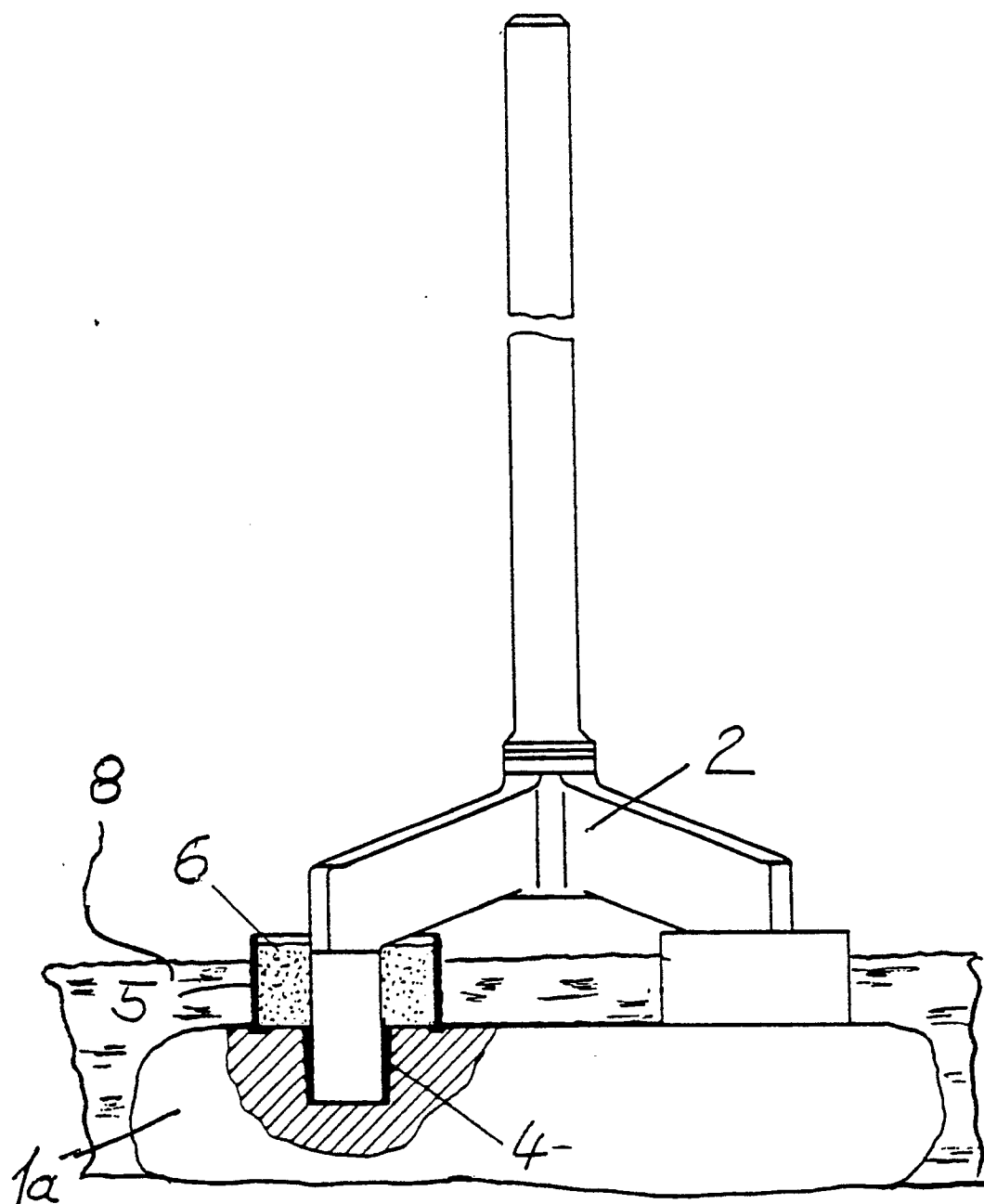


Fig. 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 197 887 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) * Spalte 2, Zeilen 28-46; Spalte 3, Zeilen 43-55; Spalte 4, Zeilen 1-15; Spalte 6, Beispiel und Ansprüche *	1,2,3,4	C 25 C 3/12
A	DE-A-3 538 220 (GLIEMEROTH G.) * Das ganze Dokument *	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 C 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-04-1990	
		Prüfer GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			