

(19)



(11)

EP 2 809 833 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.12.2020 Patentblatt 2020/53

(51) Int Cl.:
C25C 3/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13702626.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/051940

(22) Anmeldetag: **31.01.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/113837 (08.08.2013 Gazette 2013/32)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATHODENBLOCKS FÜR EINE ALUMINIUM-ELEKTROLYSEZELLE**

METHOD FOR PRODUCING A CATHODE BLOCK FOR AN ALUMINUM ELECTROLYTIC CELL

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN BLOC CATHODIQUE POUR UNE CELLULE D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

• **TOMALA, Janusz**
47-400 Raciborz (PL)

(30) Priorität: **01.02.2012 DE 102012201468**

(74) Vertreter: **Botzenhardt, Sandra**
SGL Carbon GmbH
Werner-von-Siemens-Strasse 18
86405 Meitingen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.12.2014 Patentblatt 2014/50

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2012/013767 WO-A1-2012/013769
WO-A1-2012/013772 GB-A- 1 336 370
US-A- 4 308 115 US-A- 4 376 029
US-A- 4 619 750 US-A1- 2006 131 169

(73) Patentinhaber: **Tokai COBEX GmbH**
65189 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **KUCHER, Martin**
86405 Meitingen (DE)
• **HILTMANN, Frank**
86405 Meitingen (DE)

• **DATABASE WPI Week 200602 Thomson**
Scientific, London, GB; AN 2006-011270
XP002699595, & CN 1 594 662 A (GUIYANG
ALUMINIUM MAGNESIUM ENG DESIGN & RES
INST) 16. März 2005 (2005-03-16)

EP 2 809 833 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks als Mehrschichtblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle.

[0002] Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium ist der Hall-Heroult-Prozess. Bei diesem elektrolytischen Verfahren wird typischerweise der Boden einer Elektrolysezelle von einer Kathodenfläche gebildet, die aus einzelnen Kathodenblöcken besteht. Von unten werden die Kathoden über Stahlbarren kontaktiert, die in entsprechenden länglichen Ausnehmungen in der Unterseite der Kathodenblöcke eingebracht sind.

[0003] Die Herstellung von Kathodenblöcken erfolgt herkömmlich durch Mischen von Koks, mit kohlenstoffhaltigen Partikeln, wie Anthrazit, Kohlenstoff oder Graphit, Verdichten und Carbonisieren. Gegebenenfalls schließt sich ein Graphitierschritt bei höheren Temperaturen an, bei denen sich die kohlenstoffhaltigen Partikel und der Koks zumindest teilweise in Graphit umwandeln. Es wird eine Kohlenstoffkathode erhalten, die zumindest teilweise aus Graphit besteht.

[0004] Die Lebensdauer der Kathodenblöcke ist durch eine Reihe von Einflüssen begrenzt. Insbesondere Korrosion und Erosion durch flüssiges Aluminium und Elektrolyt, insbesondere Kryolith, zerstören im Laufe der Zeit die Kathodenblöcke von der Oberseite her.

[0005] Um die Verschleißbeständigkeit der Kathodenblöcke zu erhöhen, wurden in der Vergangenheit verschiedene Maßnahmen ergriffen. Beispielsweise wurde versucht, die Rohdichte der Kathodenblöcke zu erhöhen, was deren Festigkeit und somit die Verschleißbeständigkeit erhöhen soll. Dabei konnten jedoch lediglich Rohdichten von bis zu 1,68 g/cm³ bei vollgraphitierten, nicht imprägnierten Kathodenblöcken erzielt werden, wodurch die Verschleißbeständigkeit immer noch unter einem Optimum bleibt. Andererseits wurden Kohlenstoffkathoden mit Titandiborid (TiB₂) beschichtet (beschrieben in der CN 1062008) oder mit einer TiB₂-Kohlenstoff-Mischung beschichtet, wie beispielsweise in der DE 112006004078 beschrieben. TiB₂ kann offensichtlich das Benetzungsverhalten von Aluminium auf der Kathode verbessern und trägt zusätzlich zu einer höheren Härte und Verschleißbeständigkeit bei. Dennoch ist die Verschleißbeständigkeit einer TiB₂-Schicht auf einer Kohlenstoffkathode und einer Kompositschicht aus Kohlenstoff und TiB₂ immer noch zu gering, und somit ist auch die Verschleißbeständigkeit von mit entsprechenden Schichten versehenen Kathodenblöcken zu gering.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks als Mehrschichtblock anzugeben, wobei dieses Verfahren die Produktionszeiten und Ausschussraten der Kathodenblöcke verringert und wobei die hergestellten Kathodenblöcke eine verbesserte Verschleißbeständigkeit und eine höhere Lebensdauer aufweisen.

[0007] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0008] Der carbonisierte Grünkörper wird zur Herstellung eines Kathodenblocks vor der Graphitierung nicht imprägniert, insbesondere nicht mit Pech, Teer oder Kunstharzen imprägniert. Beim Graphitierschritt wird zumindest ein Anteil von Kohlenstoff im Kathodenblock in Graphit umgewandelt.

[0009] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Lebensdauer der mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kathodenblöcke deutlich höher ist als bei den mit herkömmlichen Verfahren hergestellten Kathodenblöcken. Dies ist umso überraschender, als im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks der carbonisierte Grünkörper vor der Graphitierung nicht imprägniert wird. In der US 4,308,115 beispielsweise wird zur Herstellung einer Kathode eine Grünmischung aus Koks und Pech hergestellt, die nachfolgend einem Formgebungsschritt zur Herstellung eines Grünkörpers unterzogen wird. Nachfolgend wird der Grünkörper verdichtet, indem dieser wiederholt mit Pech imprägniert und anschließend gebrannt wird. Imprägnierte Kathoden, wie diese aus der US 4,308,115 bekannt sind, sind durch die vielen wiederkehrenden Imprägnierungs- und Brennschritte teuer in der Herstellung. Die Imprägnierung wird hierbei vorgenommen, um den Kathodengrünkörper zu verdichten, wodurch ein Eindringen von schmelzflüssigem Aluminium in Poren der Kathode reduziert werden kann und somit die Lebensdauer solcher Kathoden erhöht wird.

[0010] Trotz des erfindungsgemäßen Fehlens dieses Imprägnierungsschritts wird vermutlich wegen des erfindungsgemäßen Einsatzes zweier Kokssorten, die während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten besitzen, ein Eindringen von schmelzflüssigem Aluminium in Poren der Kathode offensichtlich reduziert und somit die Lebensdauer der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kathoden erhöht.

[0011] Es kann vorteilhaft sein, den graphitierten Körper zum Erhalt des Kathodenblocks mechanisch zu bearbeiten.

[0012] Vermutlich trägt eine höhere Rohdichte vorteilhaft zu einer längeren Lebensdauer bei. Dies kann zum einen darin begründet liegen, dass pro Volumeneinheit eines Kathodenblocks mehr Masse vorhanden ist, was bei einem gegebenen Masseabtrag pro Zeiteinheit zu einer höheren Restmasse nach einer gegebenen Abtragsdauer führt. Zum anderen lässt sich vermuten, dass eine höhere Rohdichte mit einer entsprechenden korrespondierenden niedrigeren Porosität eine Infiltration von Elektrolyt, das als korrosives Medium wirkt, behindert.

[0013] Vorteilhaft umfassen die zwei Kokssorten eine erste Kokssorte und eine zweite Kokssorte, wobei die erste Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens eine stärkere Schwindung oder Ausdehnung aufweist als die zweite Kokssorte.

te. Hierbei ist die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung eine vorteilhafte Ausbildung eines unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens, die vermutlich besonders gut geeignet ist, zu einer stärkeren Verdichtung zu führen, als wenn Kokssorten gemischt werden, die eine gleiche Schwindung und/oder Ausdehnung besitzen. Dabei bezieht sich die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung auf einen beliebigen Temperaturbereich. Somit kann beispielsweise lediglich eine stärkere Schwindung des ersten Koks beim Carbonisieren vorliegen. Andererseits kann beispielsweise zusätzlich oder stattdessen eine stärkere Ausdehnung in einem Übergangsbereich zwischen Carbonisieren und Graphitieren vorliegen. Stattdessen oder zusätzlich kann sich beim Abkühlen ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten vorliegen.

[0014] Bevorzugt ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 10 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 25 % höher, insbesondere zumindest 50 % höher. Somit ist beispielsweise im Fall einer 10 % höheren Schwindung der ersten Kokssorte die Schwindung von Raumtemperatur bis 2000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 1,1 Vol.-%.

[0015] Vorteilhafterweise ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 100 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 200 % höher, insbesondere zumindest 300 % höher. Somit ist beispielsweise im Fall einer 300 % höheren Ausdehnung der ersten Kokssorte die Ausdehnung von Raumtemperatur bis 1000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 4,0 Vol.-%.

[0016] Auch der Fall, dass die erste Kokssorte eine Schwindung erfährt, die zweite Kokssorte hingegen im gleichen Temperaturintervall eine Ausdehnung, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren umfasst. Eine um 300 % höhere Schwindung und/oder Ausdehnung umfasst somit beispielsweise auch den Fall, dass die zweite Kokssorte um 1,0 Vol.-% schwindet, die erste Kokssorte sich dagegen um 2,0 Vol.-% ausdehnt.

[0017] Alternativ kann in zumindest einem beliebigen Temperaturintervall des erfindungsgemäßen Verfahrens statt der ersten Kokssorte die zweite Kokssorte eine stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweisen, wie oben für die erste Kokssorte beschrieben.

[0018] Bevorzugt ist zumindest eine der beiden Kokssorten ein Petrol- oder Steinkohlenteerpechkoks.

[0019] Bevorzugt beträgt der Mengenanteil in Gewichtsprozent der zweiten Kokssorte an der Gesamtmenge an Koks zwischen 50 % und 90 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %. In diesen Mengenbereichen wirkt sich das unterschiedliche Volumenänderungsverhalten der ersten und zweiten Kokssorte vermutlich besonders gut auf eine Verdichtung während des Carbonisierens

und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens aus. Denkbare Mengenbereiche der zweiten Kokssorte können 50 bis 60 % sein, aber auch 60 bis 80 %, sowie 80 bis 90 %.

[0020] Vorteilhaft werden dem Koks zumindest ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material und/oder Additive und/oder pulverförmiges Hartmaterial zugegeben. Dies kann sowohl hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Koks als auch der späteren Eigenschaften des hergestellten Kathodenblocks vorteilhaft sein.

[0021] Bevorzugt enthält das weitere kohlenstoffhaltige Material graphithaltiges Material; insbesondere besteht das weitere kohlenstoffhaltige Material aus graphithaltigem Material, wie etwa Graphit. Der Graphit kann synthetischer und/oder natürlicher Graphit sein. Durch derartiges weiteres kohlenstoffhaltiges Material wird erreicht, dass die notwendige Schwindung der Kathodenmasse, die durch den Koks dominiert wird, verringert wird.

[0022] Vorteilhaft liegt das weitere kohlenstoffhaltige Material bezogen auf die Gesamtmenge aus Koks und weiterem kohlenstoffhaltigem Material zu 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere zu 5 bis 30 Gew.-% vor.

[0023] Bevorzugt kann Pech in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der gesamten Grünmischung) zugegeben werden. Pech wirkt als Bindemittel und dient dazu, während des Carbonisierens einen formstabilen Körper zu erzeugen.

[0024] Vorteilhafte Additive können Öl, wie Presshilfsöl, oder Stearinsäure sein. Diese erleichtern ein Mischen des Koks und gegebenenfalls der weiteren Komponenten.

[0025] Als pulverförmiges Hartmaterial wird insbesondere TiB_2 -Pulver verwendet. Durch die Verwendung eines solchen Hartmaterials wird die Benetzbarkeit der Kathode gegenüber der Aluminiumschmelze erhöht. Der Anteil dieses Hartmaterials an der Mischung an Ausgangsmaterialien liegt zwischen 15 gew.-% und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%.

[0026] Der Kathodenblock wird erfindungsgemäß als Mehrschichtblock hergestellt, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterialien Koks und gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält und eine zweite Schicht als Ausgangsmaterialien Koks und ein feuerfestes Hartmaterial, insbesondere TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält. Hartmaterial wird auch als RHM (refractory hard material) bezeichnet. Das weitere kohlenstoffhaltige Material kann wie oben für einen monolithischen Kathodenblock beschrieben vorliegen. Mit dieser Variante eines Mehrschichtblocks werden die Vorteile eines Mehrschichtblocks, bei dem die der Aluminiumschmelze zugewandte Schicht ein Hartmaterial enthält, mit der Verwendung zweier Kokssorten mit unterschiedlichem Volumenänderungsverhalten kombiniert. Da die zweite Schicht wegen des Zusatzes an hochtemperaturbeständigem Hartmaterial nach einem Graphitieren immer eine hohe Rohdichte von über 1,82 g/cm³ aufweist,

ist es vorteilhaft, wenn die erste Schicht nach einem Graphitieren ebenfalls eine hohe Rohdichte von über 1,68 g/cm³ aufweist. Die geringen Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten und Rohdichten während der Wärmebehandlungsschritte verringern Produktionszeiten und Ausschussraten der Kathodenblöcke, da starke Unterschiede in den Schichten während einer Temperaturbehandlung zu thermischen Spannungen führen können. Des Weiteren ist daher vorteilhafterweise die Beständigkeit gegenüber thermischen Spannungen und daraus resultierenden Schädigungen in der Anwendung ebenfalls erhöht.

[0027] Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dass der Mehrfachschichtblock mehr als zwei Schichten aufweist. In diesem Fall kann von den mehr als zwei Schichten eine beliebige Anzahl der Schichten erfindungsgemäß jeweils mit zwei Kokssorten unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens hergestellt werden.

[0028] Vorteilhaft kann die zweite Schicht eine Höhe besitzen, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 %, der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt. Eine geringe Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 20 %, kann vorteilhaft sein, da eine geringe Menge an kostenintensiverem hartkeramischen Material nötig ist. Alternativ kann eine große Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 40 %, vorteilhaft sein, da eine Schicht, die hartkeramisches Material besitzt, eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt. Je größer die Höhe dieses hoch verschleißfesten Materials in Bezug auf die Gesamthöhe des Kathodenblocks, desto höher die Verschleißfestigkeit des gesamten Kathodenblocks.

[0029] Das Hartmaterial liegt in einer monomodalen Partikelgrößenverteilung vor, wobei die mittlere Partikelgröße der Verteilung d₅₀ zwischen 10 und 20 µm liegt, bevorzugt zwischen 12 und 18 µm, bevorzugter zwischen 14 und 16 µm.

[0030] Der d₅₀-Wert gibt die mittlere Partikelgröße an, wobei hier 50 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Dementsprechend gibt der d₁₀ bzw. d₉₀ Wert die mittlere Partikelgröße an, wobei 10 bzw. 90 % der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind.

[0031] Überraschenderweise hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, dass bei einem derartigen d₅₀ das Hartmaterialpulver zwar einerseits eine große aktive Oberfläche besitzt, die eine sehr gute Benetzbarkeit des Kathodenblocks nach der Graphitierung bewirkt, aber andererseits nicht die Nachteile besitzt, die eine Verarbeitung des Hartmaterialpulvers als Kompositkomponente in einem Graphit-Hartmaterial-Komposit negativ beeinflussen. Diese möglichen Nachteile, die das erfindungsgemäß eingesetzte Hartmaterialpulver nicht aufweist, sind:

- Staubneigung, beispielsweise beim Einfüllen in einen Mischbehälter oder beim Transport des Pulvers,
- Agglomeratbildung, insbesondere beim Mischen, wie etwa Nassmischen mit Koks (Nassmischen bedeutet in diesem Zusammenhang insbesondere Mi-

schen mit Pech als flüssiger Phase),

- Entmischung aufgrund unterschiedlicher Materialdichten von Hartmaterial und Koks.

[0032] Außer dem Wegfall dieser Nachteile besitzt das erfindungsgemäß eingesetzte Hartmaterialpulver eine besonders gute Fließfähigkeit bzw. Rieselfähigkeit. Dies macht das Hartmaterialpulver besonders gut mit herkömmlichen Fördervorrichtungen beispielsweise zu einer Mischapparatur förderbar.

[0033] Durch die gute Verarbeitbarkeit des Hartmaterialpulvers mit dem d₅₀ zwischen 10 und 20 µm und einer monomodalen Partikelgrößen-Verteilung wird die Herstellung von Hartmaterialpulverkompositen für Kathodenblöcke stark vereinfacht. Die erhaltenen Kathodenblöcke weisen eine sehr gute Homogenität in Bezug auf die Verteilung des Hartmaterialpulvers im Koks im Grünkörper und im Graphit im graphitierten Kathodenkörper auf.

[0034] Bevorzugt liegt der d₉₀ des feuerfesten Hartmaterials zwischen 20 und 40 µm, insbesondere zwischen 25 und 30 µm. Dies hat vorteilhaft zur Folge, dass Benetzungs- und Verarbeitungseigenschaften des Hartmaterialpulvers noch besser sind.

[0035] Vorteilhafterweise liegt der d₁₀ des feuerfesten Hartmaterials zwischen 2 und 7 µm, insbesondere zwischen 3 und 5 µm. Dies hat vorteilhaft zur Folge, dass Benetzungs- und Verarbeitungseigenschaften des Hartmaterialpulvers noch besser sind.

[0036] Des Weiteren lässt sich zur Charakterisierung der monomodalen Partikelgrößenverteilung deren Verteilungsbreite durch den sogenannten Span-Wert beschreiben, der sich wie folgt berechnet:

$$\text{Span} = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$$

[0037] Span des feuerfesten Hartmaterialpulvers liegt vorteilhaft zwischen 0,65 und 3,80, insbesondere zwischen 1,00 und 2,25. Dies hat vorteilhaft zur Folge, dass Benetzungs- und Verarbeitungseigenschaften des Hartmaterialpulvers noch besser sind.

[0038] Vorteilhaft wird der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2550 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2600 und 2900 °C durchgeführt.

[0039] Temperaturen unter 2900 °C haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da herkömmliches TiB₂ unter 2900 °C nicht aufschmilzt. Ein Aufschmelzen hat zwar vermutlich keine chemische Veränderung des TiB₂ zur Folge, denn auch nach einem Aufschmelzen und einem anschließenden Abkühlen wird röntgendiffraktometrisch TiB₂ in einem Kathodenblock nachgewiesen. Durch ein Aufschmelzen können jedoch fein verteilte TiB₂-Partikel zu größeren Partikeln agglomerieren. Auch besteht eine gewisse Gefahr, dass sich flüssiges TiB₂ unkontrolliert durch offene Porosität bewegt.

[0040] Im erfindungsgemäßen Temperaturbereich ist

der Graphitierungsprozess so weit fortgeschritten, dass eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Materials gegeben ist.

[0041] Vorzugsweise wird der Graphitierungsschritt mit einer durchschnittlichen Aufheizrate zwischen 90 K/h und 200 K/h durchgeführt. Alternativ oder zusätzlich wird die Graphitierungstemperatur für eine Dauer zwischen 0 und 1 h gehalten. Bei diesen Aufheizraten bzw. dieser Haltedauer werden hinsichtlich Graphitierung und Erhaltung des Hartmaterials besonders gute Ergebnisse erzielt.

[0042] Vorteilhaft kann eine Dauer der Temperaturbehandlung bis zu dem Zeitpunkt eines Beginns der Abkühlung 10 bis 28 Stunden betragen.

[0043] Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels und der Figuren erläutert.

[0044] Dabei zeigt:

Fig. 1: eine Dilatometer-Messkurve als Funktion der Temperatur einer ersten und einer zweiten Kokssorte für das erfindungsgemäße Verfahren,

Fig. 2: eine schematische Darstellung der Formgebung eines erfindungsgemäßen Kathodenblocks als Mehrfachschiebblock.

[0045] Zur Herstellung eines bekannten Kathodenblocks werden ein erster und ein zweiter Koks getrennt voneinander gemahlen, in Korngrößenfraktionen getrennt und miteinander mit Pech vermischt. Der Gewichtsanteil des ersten Koks an der Gesamtmenge Koks kann beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% oder 40 bis 45 Gew.-% betragen. Ein Kathodenblock kann aus der Grünmischung durch Extrudieren hergestellt werden. Alternativ kann die Mischung beispielsweise in eine Form, die weitgehend der späteren Form der Kathodenblöcke entspricht, eingefüllt und vibrationsverdichtet oder blockgepresst werden. Der entstehende Grünkörper wird bis auf eine Endtemperatur in einem Bereich von 2550 bis 3000 °C aufgeheizt, wobei ein Carbonisierungsschritt und anschließend ein Graphitierungsschritt erfolgen, ohne dass dazwischen eine Imprägnierung, beispielsweise mit Pech, Teer oder Kunstharz, erfolgt, und anschließend abgekühlt. Der entstehende Kathodenblock besitzt eine Rohdichte von 1,71 g/cm³ und eine sehr hohe Verschleißbeständigkeit gegenüber flüssigem Aluminium und Kryolith.

[0046] Fig. 1 zeigt eine Dilatometer-Messkurve der ersten Kokssorte (mit gestrichelt dargestellter Linie) während des Graphitierungsvorgangs. Fig. 1 zeigt des Weiteren eine entsprechende Messkurve (mit durchgezogen dargestellter Linie) für die zweite Kokssorte. Es ist zu sehen, dass beide Kokssorten unterschiedliche Volumenänderungsverhalten besitzen.

[0047] Der erste Koks aus Fig. 1 zeigt ausgehend von einer Nulllinie zu Beginn des Temperaturprogramms bis

zu einer Temperatur von 2800 °C zunächst eine Ausdehnung, wobei bis ca. 1200 °C ein Volumenanstieg zu beobachten ist und nach ca. 1400 °C eine vorübergehende Verringerung des Volumens auftritt. Bis ca. 2100 °C ist anschließend gegenüber dem Ausgangsvolumen eine maximale Volumenzunahme zu sehen.

[0048] Bei der Dilatometermessung des zweiten Koks ist ein prinzipiell ähnlicher Kurvenverlauf wie beim ersten Koks zu beobachten, wobei die gesamte Kurve insgesamt stärker ansteigt. Entsprechend ist bei ca. 2100 °C bei dem zweiten Koks ebenfalls eine maximale Volumenzunahme zu erkennen, die jedoch deutlich niedriger ist als beim ersten Koks.

[0049] Erst beim anschließenden Abkühlen tritt bei beiden Kokssorten eine Schwindung auf, die bei der zweiten Kokssorte stärker ausfällt als bei der ersten.

[0050] Alternativ werden zwei Kokssorten eingesetzt, von denen die erste bereits während der Aufheizphase im Carbonisierungs- und/oder Graphitierungsschritt eine Schwindung besitzen. Die zweite der beiden Kokssorten besitzt eine deutlich stärkere Schwindung (bezogen auf die Schwindung nach Carbonisieren, Graphitieren und Abkühlen gegenüber dem Ausgangsvolumen) als die andere Kokssorte.

[0051] In einer weiteren Variante des Ausführungsbeispiels wird der Koksmischung Graphitpulver oder Kohlenstoffpartikel zugegeben.

[0052] In einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel wird eine Form 1 zunächst teilweise mit einer Mischung 2 aus den zwei Kokssorten, Graphit und TiB₂ gefüllt und vibrationsverdichtet, wie in Fig. 2a) angedeutet. Anschließend wird auf die sich ergebende Ausgangsschicht 4, die bei der späteren Kathode die obere Schicht darstellt, die den Anoden zugewandt ist und somit direkten Kontakt mit der Aluminiumschmelze haben wird, eine Mischung 5 aus den zwei Kokssorten und Graphit gefüllt und wiederum verdichtet (siehe Fig. 2b). Die sich ergebende obere Ausgangsschicht 6 stellt bei der späteren Kathode die untere Schicht dar, die von der Anode abgewandt ist. Dieser Zweischichtenblock wird wie beim ersten Ausführungsbeispiel carbonisiert und graphitiert.

[0053] Alle in der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zu der Erfindung beitragen. Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die angegebenen Beispiele, sondern kann auch in Abwandlungen ausgeführt werden, die hier nicht konkret beschrieben sind. Insbesondere werden mit unterschiedlichen Volumenänderungsverhalten auch andere Arten von Verhalten als Schwindungsverhalten umfasst. Beispielsweise kann zumindest in Abschnitten des Aufheiz- und Abkühlzyklus eine Volumenzunahme vorteilhaft für ein Verdichten der Kathoden sein. So können zwei Kokssorten unter die Erfindung fallen, die nach Carbonisieren, Graphitieren und Abkühlen letztendlich die gleiche Schwindung aufweisen, aber bei einer Zwischentemperatur unterschiedliche Schwindung oder Volumenzunahme aufweisen.

[0054] Unter unterschiedlichen Kokssorten können

außer Kokssorten unterschiedlicher Hersteller auch Kokse gleicher Hersteller, aber unterschiedlicher Vorbehandlung fallen, wie etwa unterschiedlich kalzinierte Kokse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks als Mehrschichtblock aufweisend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Mischung von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und Pech, wobei der Koks zwei Kokssorten umfasst, die während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten besitzen, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterial gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält und eine zweite Schicht als weiteres Ausgangsmaterial ein feuerfestes Hartmaterial, insbesondere TiB₂, und gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält,
- b) Formen der Schichten zu einem Grünkörper und
- c) Carbonisieren des Grünkörpers und Graphitieren des carbonisierten Grünkörpers, ohne diesen vorher zu imprägnieren, zum Erhalt eines graphitierten Körpers, sowie Abkühlen nach dem Graphitieren,

wobei das Hartmaterial in Schritt a) in einer modalen Partikelgrößenverteilung vorliegt, aufweisend einen d_{50} zwischen 10 und 20 μm , und wobei in Schritt c) nach einem Graphitieren die erste Schicht eine Rohdichte eines Kohlenstoffanteils von über 1,68 g/cm³ und die zweite Schicht eine Rohdichte von über 1,82 g/cm³ aufweist.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Schicht eine Höhe besitzt, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 %, der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der d_{50} des Hartmaterials zwischen 12 und 18 μm , insbesondere zwischen 14 und 16 μm , aufweist.
- 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der d_{90} des feuerfesten Hartmaterials zwischen 20 und 40 μm liegt, insbesondere zwischen 25 und 30 μm .
- 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der d_{10} des feuerfesten Hartmaterials zwischen 2 und 7 μm liegt, insbesondere zwischen 3 und 5 μm .

- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zwei Kokssorten eine erste Kokssorte und eine zweite Kokssorte umfassen, wobei die erste Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens eine stärkere Schwindung oder Ausdehnung aufweist als die zweite Kokssorte.

- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mengenanteil in Gewichtsprozent der zweiten Kokssorte an der Gesamtmenge an Koks zwischen 50 % und 90 % beträgt.

- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hartmaterial, wie insbesondere TiB₂, in der Mischung der Ausgangsmaterialien mit einem Anteil zwischen 15 Gew.-% und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%, vorliegt.

- 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2550 °C und 3000 °C, insbesondere zwischen 2600 und 2900 °C, durchgeführt wird.

Claims

1. Method for producing a cathode block as a multi-layer block, comprising the steps of

a) providing a mixture of starting materials, comprising coke and pitch, wherein the coke comprises two types of coke which have different volume-change properties during carbonisation and/or graphitisation and/or cooling, wherein a first layer optionally contains a further carbonaceous material as the starting material and a second layer contains a fire-resistant hard material, in particular TiB₂ as a further starting material, and optionally another carbonaceous material,

b) shaping the layers to form a green body and
c) carbonising the green body and graphitising the carbonised green body, without it being impregnated beforehand, to obtain a graphitised body, and cooling after graphitisation, wherein the hard material in step a) is present in a monomodal particle size distribution, having a d_{50} between 10 and 20 μm , and wherein in step c), after graphitisation, the first layer has a bulk density of a carbon portion of more than 1.68 g/cm³ and the second layer has a bulk density of more than 1.82 g/cm³.

2. Method according to claim 1, **characterised in that**

the second layer has a height which is 10 to 50%, in particular 15 to 45%, of the total height of the cathode block.

3. Method according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the d_{50} of the hard material is between 12 and 18 μm , in particular between 14 and 16 μm . 5
4. Method according to one or more of claims 1 to 3, **characterised in that** the d_{90} of the fire-resistant hard material is between 20 and 40 μm , in particular between 25 and 30 μm . 10
5. Method according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the d_{10} of the fire-resistant hard material is between 2 and 7 μm , in particular between 3 and 5 μm . 15
6. Method according to one or more of claims 1 to 5, **characterised in that** the two coke types comprise a first coke type and a second coke type, the first coke type exhibiting greater contraction or expansion than the second coke type during carbonisation and/or graphitisation and/or cooling. 20
7. Method according to one or more of claims 1 to 6, **characterised in that** the proportion of the second coke type in the total amount of coke in percent by weight is between 50% and 90%. 25
8. Method according to one or more of claims 1 to 7, **characterised in that** the hard material, in particular TiB_2 , is present in the mixture of the starting materials in a proportion of between 15 wt.% and 60 wt.%, in particular between 20 wt.% and 50 wt.%. 30
9. Method according to one or more of claims 1 to 8, **characterised in that** the graphitisation step is carried out at temperatures of between 2550 and 3000°C, in particular between 2600 and 2900°C. 35

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un bloc cathodique sous la forme d'un bloc multicouche, comportant les étapes de 40
 - a) fourniture d'un mélange de matières de départ, comprenant du coke et du brai, le coke comprenant deux types de coke qui possèdent un comportement de changement de volume différent pendant la carbonisation et/ou la graphitisation et/ou le refroidissement, une première couche contenant éventuellement une autre matière carbonée comme matière de départ et une seconde couche contenant une matière du-

re réfractaire, en particulier le TiB_2 , comme matière de départ, et éventuellement une autre matière carbonée,

b) formage des couches en un corps vert et

c) carbonisation du corps vert et graphitisation du corps vert carbonisé sans l'imprégner au préalable afin d'obtenir un corps graphité, ainsi que refroidissement après graphitisation, la matière dure de l'étape a) étant présente dans une distribution granulométrique monomodale, comportant un d_{50} compris entre 10 et 20 μm , et la première couche comportant, à l'étape c) après graphitisation, une densité brute d'une proportion de carbone supérieure à 1,68 g/cm³ et la seconde couche comportant une densité brute supérieure à 1,82 g/cm³.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la seconde couche présente une hauteur qui représente 10 à 50 %, en particulier 15 à 45 %, de la hauteur totale du bloc cathodique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le d_{50} de la matière dure est compris entre 12 et 18 μm , en particulier entre 14 et 16 μm .
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le d_{90} de la matière dure réfractaire est compris entre 20 et 40 μm , en particulier entre 25 et 30 μm .
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le d_{10} de la matière dure réfractaire est compris entre 2 et 7 μm , en particulier entre 3 et 5 μm .
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les deux types de coke comprennent un premier type de coke et un second type de coke, le premier type de coke présentant une contraction ou une expansion plus importante pendant la carbonisation et/ou la graphitisation et/ou le refroidissement que le second type de coke.
7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la proportion de quantité en pourcentage poids du second type de coke dans la quantité totale de coke est comprise entre 50 % et 90 %.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matière dure, comme en particulier le TiB_2 , est présente dans le mélange des matières de départ dans une proportion comprise entre 15 % et 60 % en poids, en particulier entre 20 % et 50 % en poids.
9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications

1 à 8, **caractérisé en ce que** l'étape de graphitisation est réalisée à des températures comprises entre 2 550 °C et 3 000 °C, en particulier entre 2 600 et 2 900 °C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

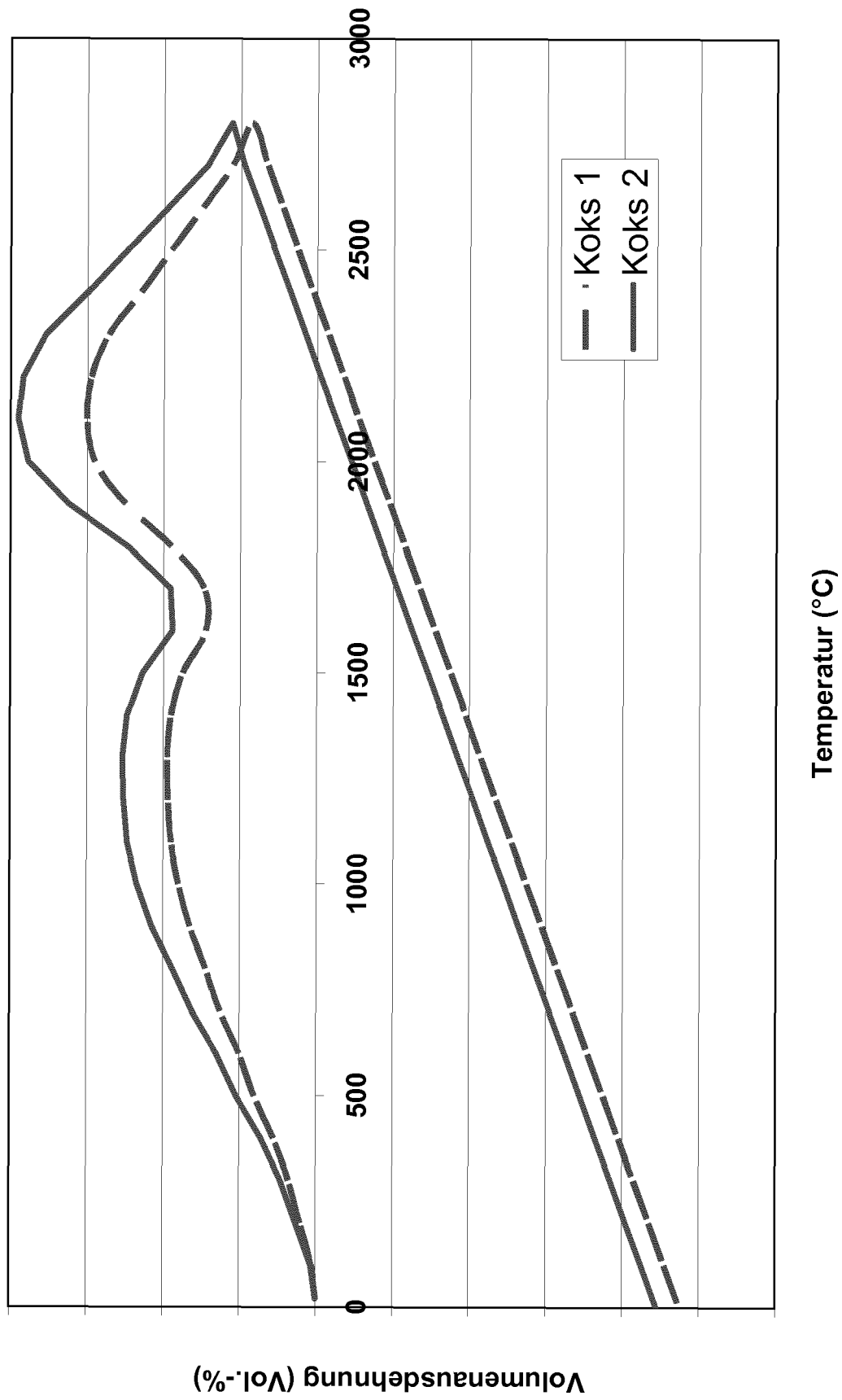


Fig. 1

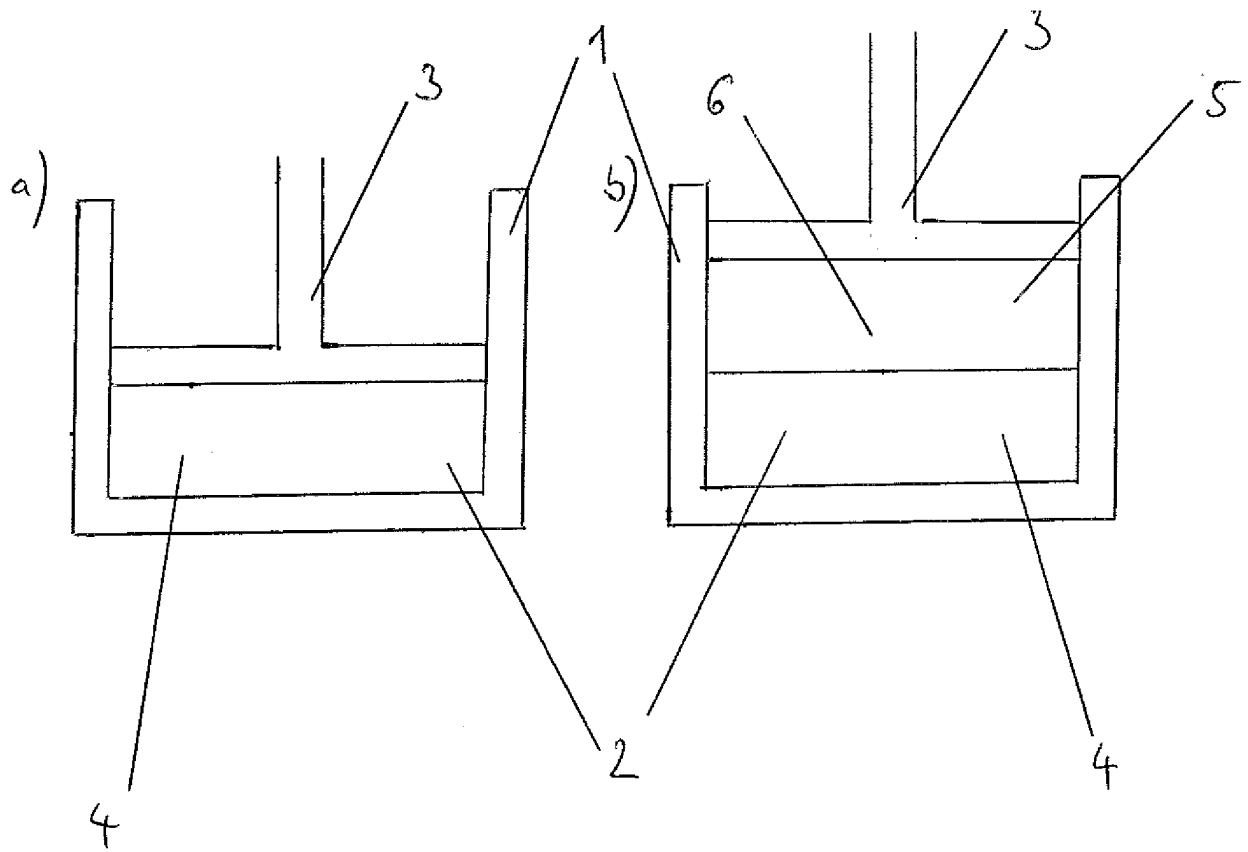


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- CN 1062008 [0005]
- DE 112006004078 [0005]
- US 4308115 A [0009]