



(11) **EP 3 075 886 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.10.2016 Patentblatt 2016/40

(51) Int Cl.:
C25C 3/18 (2006.01) **C01F 7/54 (2006.01)**
C25C 3/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15248006.7**

(22) Anmeldetag: **02.04.2015**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(71) Anmelder: **Shenzhen Sunxing Light Alloys
Materials Co., Ltd
Guangdong 518081 (CN)**

(72) Erfinder:
• **Chen, Xuemin**
518081 Shenzhen (CN)
• **Niu, Fengqin**
518081 Shenzhen (CN)
• **Wu, Weiping**
518081 Shenzhen (CN)

(74) Vertreter: **Prol European Patent Attorneys
Postfach 2123
90711 Fürth (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ELEKTROLYTISCHEM ALUMINIUM UNTER
VERWENDUNG VON KALIUMKRYOLITH ALS ZUSATZSYSTEM**

(57) Die vorliegende Offenbarung stellt ein Verfahren zur Herstellung von elektrolytischem Aluminium unter Verwendung von Kaliumkryolith als Ergänzungssystem bereit. Das Verfahren umfasst die folgenden Schritte: Start der Elektrolyse in einem Elektrolysebehälter unter Verwendung eines $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systems oder eines gemischten Systems aus Natriumkryolith Na_3AlF_6 , Kaliumkryolith MKF • AlF_3 und Al_2O_3 und der Hinzugabe von $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$, bis ein Ofen regelmäßig läuft; und Zugabe eines Elektrolytergänzungssystems, welches Kaliumkryolith mKF • AlF_3 , AlF_3 und Na_3AlF_6 umfasst, und Vor-Ort-Überwachung eines Masseprozentgehalts des Kaliumelements im Elektrolyten in dem Elektrolysebe-

hälter, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements bei 5% bis 10% liegt, wobei m von 1,0 bis 3,0 ist. Durch Verwendung des Kaliumkryoliths als Elektrolytergänzungssystem für den Einsatz in der Aluminiumelektrolyse gemäß der vorliegenden Offenbarung kann die Elektrolysetemperatur während der Aluminiumelektrolyse, ohne die Notwendigkeit, das herkömmliche Elektrolyseverfahren zu modifizieren, erheblich reduziert werden, wodurch der elektrische Energieverbrauch reduziert wird und die Stromausbeute bei der Herstellung verbessert wird, wobei 500 bis 700 kWh an elektrischer Energie während der Erzeugung jeder Tonne Aluminium eingespart werden.

EP 3 075 886 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrolytischem Aluminium, und insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von elektrolytischem Aluminium unter Verwendung von Kaliumkryolith mit einem niedrigeren Molekularverhältnis als Zusatzsystem.

HINTERGRUND

[0002] Derzeit wird noch der herkömmliche Hall-Heroult-Prozeß in der industriellen Aluminiumelektrolyse verwendet. Elektrolyt nimmt immer ein Kryolith-Aluminiumoxid als Basissystem an und das Kryolith nimmt im Allgemeinen Natriumfluoroaluminat an. In der Aluminiumproduktion ist die Elektrolysetemperatur ein sehr wichtiger technischer Parameter. Die Elektrolysetemperatur bezieht sich auf die Temperatur des Elektrolyten, welche in einem Temperaturbereich liegt, der in der Regel im Bereich von 950 bis 970°C ist, und ist im Allgemeinen höher als die Liquidustemperatur des Elektrolyten von 20 bis 30°C. Der Schmelzpunkt von Aluminium ist 660°C. Um flüssiges Aluminium herzustellen, muss die Elektrolysetemperatur um 100 bis 150°C höher als der Schmelzpunkt von Aluminium eingestellt werden. In anderen Worten heißt das, dass die ideale Elektrolysetemperatur im Bereich von 750 bis 800°C liegt. Jedoch hat der derzeit verwendete Elektrolyt mit Kryolith-Aluminiumoxid als Basissystem eine hohe Liquidustemperatur. Daher ist die Elektrolysetemperatur entsprechend hoch. Im Ergebnis nimmt der Lösungsverlust im elektrolytischen Tank zu, die Stromausbeute verringert sich und in der Zwischenzeit erhöhen sich auch Verbrauch der elektrischen Energie und des Materials, was nachteilig für die Produktion ist. Daher wird in der modernen Aluminiumindustrie Elektrolyte mit einem niedrigen Schmelzpunkt bevorzugt verwendet, um die Elektrolysetemperatur abzusenken. So wird beispielsweise Magnesiumfluorid oder Lithiumfluorid oder Lithium-Hexafluoroaluminat zugegeben und das Verhältnis von NaF zu AlF_3 im Kryolith wird reduziert. Somit kann die Elektrolysetemperatur abgesenkt werden.

[0003] Mit dem Aufkommen des Hall-Heroult-Verfahrens wurde für die industrielle Aluminiumelektrolyse das Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelzsalz als Basiselektrolytsystem eingeführt. Obwohl Experimente zum Ersatz des Kryoliths durch Chlorid, Carbonat, Sulfid, Sulfat, Aluminat durchgeführt wurden, hat ein solcher Austausch keine Wirkung erzielt. Daher sind Verbesserungen erwünscht, um durch Hinzugeben einiger Salze in die Kryolith-Aluminiumoxid-Lösung die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben zu verbessern und um die wirtschaftlichen und technischen Indikatoren in der Aluminium-Elektrolyse-Produktion zu verbessern. Solche Salze werden als Additive bezeichnet.

[0004] Die Salzadditive sollten die folgenden Anforderungen erfüllen: Die Additive zerfallen in der Elektrolyse nicht, wodurch die Qualität des Aluminiumprodukts gewährleistet ist; die Additive können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kryolith-Aluminiumoxid-Lösung verbessern (beispielsweise die Verringerung der Schmelzpunkts, die Verbesserung der Leitfähigkeit, eine Senkung der Löslichkeit von Aluminium oder Reduzierung des Dampfdrucks oder dergleichen); die Additive beeinträchtigen nicht wesentlich die Löslichkeit des Aluminiumoxids in der Kryolith-Lösung; und die Additive können einfach aus umfangreichen Quellen gewonnen werden und sind günstig.

[0005] Bisher weisen die in Versuchen und in der Praxis verwendeten Additive die folgenden Komponenten auf: Calciumfluorid, Magnesiumfluorid, Lithiumfluorid oder Lithiumhexafluorophosphat. Durch Zugabe solcher Komponenten kann die Elektrolysetemperatur von Aluminium gesenkt werden. Innerhalb einem Zugabebereich von 10% wird die Liquidustemperatur des geschmolzenen Kryolith-Salzsysteams um einen Durchschnittswert (°C/1% zugesetzte Menge) in der folgenden Reihenfolge gesenkt:

LiF 7,8	AlF_3 5,0	NaCl 4.6
MgF_2 6.0	KF 4,8	CaF_2 2.4
BaCl_2 5,6	Al_2O_3 4,6	NaF 1,8

[0006] Oben Genanntes basiert auf reinem Kryolith, wobei der Schmelzpunkt des reinen Kryoliths 1010°C ist. Jedoch reduzieren die Zusatzstoffe, welche in der modernen Aluminiumindustrie häufig verwendet werden, die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiumoxids in der Kryolith-Lösung.

[0007] Wenn die Konzentration der Additive 5% (Gewicht) beträgt, kann beispielsweise die Löslichkeit des Aluminiumoxids im Kryolith von 13,5% auf 11,6% (mit LiF als Zusatz), auf 11% (mit CaF_2 als Zusatz) und auf 10,2% (mit MgF_2 als Zusatz) reduziert werden. Die Wirkung durch die Additive auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiumoxids ist ähnlich. Jedoch hat der Erfinder überraschenderweise festgestellt, dass, wenn Kaliumkryolith mit niedrigem Molekularverhältnis als Zusatz verwendet wird, um die oben genannte Substanz zu ersetzen, werden die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiumoxids in der Kryolith-Lösung erheblich verbessert (wenn der Gehalt des Kaliums im Elektrolyt 5% beträgt, wird die Löslichkeit des Aluminiumoxids im Kryolith von 13,5% auf 17% verbessert, und die

Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit ist ähnlich).

[0008] Bei der Anwendung des Kaliumkryolith in der industriellen Aluminiumelektrolyse ist ein anderes Thema, womit man sich befasst, die Durchlässigkeit des Kathodenkohlenstoffmaterials oder - unter allgemeiner Bezeichnung - die Korrosivität. Es wird traditionell angenommen, dass die korrodierende Wirkung des Kaliumelements größer als die des Natriumelements. Jeoch hängt die Korrosion des Kaliumelements auf das Kohlenstoffmaterial nicht nur von dem Element selbst ab, sondern ist eng mit dem Status, den Eigenschaften und der Temperatur der koexistierenden Anionen verbunden. Beispielsweise hat Natrium-Fluoraluminat mit einem hohem Molekularverhältnis ($\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3,0$) eine Korrosivität größer als die von Natrium-Fluoraluminat mit niedrigem Molekularverhältnis ($\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 2,0-2,5$). Wenn jedoch das Additiv eine größere Korrosivität hat, kann die Lebensdauer der Elektrolysebehälter verkürzt sein, und somit können sich die umfassende Kosten der Aluminiumelektrolyse erhöhen. Jedoch hat der Erfinder weiterhin überraschenderweise herausgefunden, dass Kaliumkryolith weniger Korrosion an Kohlenstoffen verursacht, als es von Natriumkryolith verursacht wird, wenn Kaliumkryolith mit niedrigem Molekularverhältnis als Zusatzstoff verwendet wird. Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass unter den gleichen Bedingungen die korrodierende Wirkung der Komponenten am Kohlenstoffmaterial wie folgt sequenziert wird:

[0009] $\text{KF} > \text{K}_3\text{AlF}_6$ ($3,0\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$) $> \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ($3,0\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) $> \text{mKF} \cdot \text{AlF}$ ($m = 1,0$ bis $1,5$) $> \text{nNaF} \cdot \text{AlF}$ ($n = 1,0$ bis $1,5$)

[0010] Das Verfahren zur industriellen Herstellung des Kaliumkryolith verwendet im Allgemeinen ein Syntheseverfahren, bei dem eine wasserfreie Fluorwasserstoffsäure mit einem Aluminiumhydroxid reagiert, um ein Fluoraluminsäure zu bilden; dann reagiert die Fluoraluminsäure bei einer hohen Temperatur mit einem Kaliumhydroxid; nach Filtrieren, Trocknen, Schmelzen und Zerkleinern ist der Kaliumkryolith hergestellt. Das Kaliumkryolith, welches mittels dieses Verfahrens synthetisiert wird, hat jedoch ein Molekularverhältnis m in einem Bereich von $2,0$ bis $3,0$, und der Schmelzpunkt ist hoch. Der Kryolith (unabhängig von Natriumkryolith oder Kaliumkryolith), welche gemäß herkömmlichen industriellen Syntheseverfahren synthetisiert wird, hat ein Molekularverhältnis 8 in einem Bereich von $2,0$ bis $3,0$, und es ist schwierig, die relativ reine Kryolith mit niedrigem Molekularverhältnis mit einem molekularen Verhältnis m im Bereich von $1,0$ bis $1,5$ zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

[0011] Um die technischen Probleme des Standes der Technik zu lösen, hat der Erfinder einen Großteil der Forschung in der Auswahl und Herstellung eines Elektrolytenzusatzsystems erledigt und hat - unerwartet - festgestellt, dass durch Ersetzen des herkömmlichen Elektrolytzusatzsystems durch ein Kryolithelektrolytenzusatzsystem mit einem niedrigem Molekularverhältnis für die Aluminiumelektrolyse die Elektrolysetemperatur während der Aluminiumelektrolyse, insbesondere ohne die Notwendigkeit, das herkömmliche Elektrolyseverfahren zu modifizieren, wesentlich gesenkt wird, wodurch der elektrische Energieverbrauch gesenkt und die Stromausbeute verbessert sowie die umfassenden Produktionskosten reduziert werden.

[0012] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von elektrolytischem Aluminium zur Verfügung gestellt, welches die folgenden Schritte umfasst:

[0013] Schritt A: Start der Elektrolyse in einem elektrolytischen Tank mit einem $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System oder einem gemischten System aus Natrium-Kryolith Na_3AlF_6 , Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und Al_2O_3 , kontinuierliche Durchführung der Elektrolyse und Hinzufügen von $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ bis ein Ofen ist regelgerecht läuft.

[0014] Das oben genannte Verfahren umfasst weiterhin: Vermischen des Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und des Natriumkryolith Na_3AlF_6 nach einem bestimmten Verhältnis und Schaffen eines Systems mit Al_2O_3 , und anschließend direktes Einsetzen des Systems in den elektrolytischen Tank, um die Elektrolyse darin zu starten.

[0015] Schritt B: Hinzufügen eines Elektrolytzusatzsystems umfassend den Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$, AlF_3 und Na_3AlF_6 und Vor-Ort-Überwachung eines Masseprozentgehalts eines Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements im Bereich von 5% bis 10% liegt.

[0016] Der Kaliumkryolith mit einem niedrigem Molekularverhältnis ist $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und m reicht von $1,0$ bis $3,0$.

[0017] In Schritt A wird, nachdem die Elektrolyse in dem Elektrolysebehälter unter Verwendung eines $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systems gestartet wurde, die Elektrolyse kontinuierlich durchgeführt, wobei $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ als Elektrolytzusatzsystem zugegeben wird, bis der Ofen regelrecht läuft. Allerdings kann die Elektrolyse im Elektrolysebehälter auch unter Verwendung eines $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-mKF} \cdot \text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systems gestartet werden, wobei m von $1,0$ bis $3,0$ reicht. Bezüglich der Inbetriebnahme der Elektrolyse unter Verwendung des $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-mKF} \cdot \text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systems reicht m vorzugsweise von $1,0$ bis $1,5$.

[0018] Die Zugabe eines Elektrolysezusatzsystems, umfassend den Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$, AlF_3 und Na_3AlF_6 , umfasst weiterhin: Hinzufügen einer Mischung aus Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$, AlF_3 und Na_3AlF_6 , oder Hinzufügen eines Elektrolytzusatzsystems, welches eine Mischung aus Kaliumkryolith AlF_3 , Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ umfasst.

[0019] Die Zugabe des Zusatzsystem umfasst auch eine Erhöhung des Kaliumgehalts in dem Elektrolyten im Elektrolysebehälter von einem Anteil von 3% bis 5% bis zu einem Anteil von 5% bis 15% oder einem noch höheren Anteil.

Eine Erhöhung des Gehalts an Kalium kann zu einer weiteren Verringerung der Elektrolysetemperatur führen, jedoch sollte die Elektrolysetemperatur nicht unter 750°C gesenkt werden. Andernfalls kann die normale Produktion fehlschlagen, da der Schmelzpunkt des flüssigen Aluminiums bei 660°C liegt.

[0020] Wenn das Elektrolytenzusatzsystem gemäß der vorliegenden Offenbarung mit der obigen technischen Lösung in der industriellen Aluminiumelektrolyse angewandt wird, verbessert sich die Löslichkeitseigenschaft des Aluminiumoxids, so dass die Elektrolysetemperatur abgesenkt wird, der elektrische Energieverbrauch reduziert wird, die Effizienz der Elektrolyse verbessert wird und die umfassenden Produktionskosten reduziert werden.

[0021] Der Komponentenbestandteil des Kaliumkryolith mit einem niedrigem Molekularverhältnis bezieht sich auf die folgenden Kategorien: Der K-Gehalt ist von 28 bis 38%, der Al-Gehalt ist von 13 bis 21%, und der F-Gehalt ist von 38 bis 52%.

[0022] Vorzugsweise wird die Elektrolyse in Schritt A im Elektrolysetank unter Verwendung eines Systems mit einer Mischung von Natriumkryolith Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und Al_2O_3 begonnen, wobei das Massenverhältnis des Natriumkryolith Na_3AlF_6 zum Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ zwischen 1,5 und 5 liegt.

[0023] Die Elektrolyse kann im Elektrolysetank unter Verwendung des Na_3AlF_6 - $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ - Al_2O_3 - Systems begonnen werden. In einem solchen Startmodus, ist das Massenverhältnis von Na_3AlF_6 zu $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ anzumerken, wobei bevorzugte Mengenverhältnisse bei 7:3, 9:1 und 10,5:0,5 liegen.

[0024] Vorzugsweise reicht m von 1,0 bis 1,5. Wenn das Kaliumkryolith mit einem niedrigem Molekularverhältnis, wobei m von 1,0 bis 1,5 reicht, mit dieser technischen Lösung bei der industriellen Aluminiumelektrolyse angewendet wird, kann die Löslichkeit des Aluminiumoxids verbessert werden, wobei die Elektrolysetemperatur deutlich gesenkt wird, der elektrische Energieverbrauch reduziert wird, die Elektrolyseeffizienz verbessert wird und die umfassenden Produktionskosten reduziert werden.

[0025] Es ist zweckmäßig und von Vorteil, dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements in jedem Stapel um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem vorherigen Stapel erhöht wird.

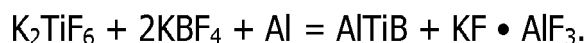
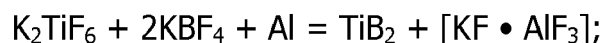
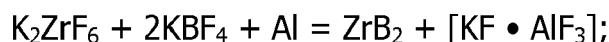
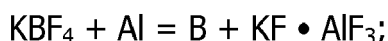
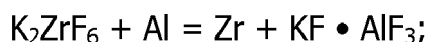
[0026] Dementsprechend stellt die vorliegende Offenbarung ferner ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumkryolith im Elektrolytzusatzsystem zur Verfügung, das die folgenden Schritte umfasst:

[0027] Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C, Zugabe einer oder mehrerer von Kaliumfluoridat, Kaliumtetrafluorborat und Kaliumfluorozirconat; und

[0028] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith zu erhalten; während die Grundsubstanz Bor erzeugt wird, wird das Kaliumkryolith mit niedrigem

[0029] Molekularverhältnis hergestellt.

[0030] Die beteiligten Reaktionsformeln umfassen:



[0031] Das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Offenbarung hat solche Vorteile wie milde Reaktionsbedingungen, einfache Steuerung, einfacher Prozess, komplette Reaktion und hohe Qualität des Reaktionsprodukts.

[0032] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektro-

lytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0033] Schritte A: Bereitstellung von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe von Kaliumfluozirconat; und

[0034] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0035] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{Al} = \text{Zr} + \text{KF} \cdot \text{AlF}_3$.

[0036] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0037] Schritt A: Wenn Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe von Kaliumfluotitanat; und

[0038] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0039] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{Al} = \text{Ti} + \text{KF} \cdot \text{AlF}_3$.

[0040] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0041] Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe von Kaliumfluorborat; und

[0042] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0043] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{KBF}_4 + \text{Al} = \text{B} + \text{KF} \cdot \text{AlF}_3$.

[0044] Als eine Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0045] Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluozirconat bei einem molaren Verhältnis von 2:1; und

[0046] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0047] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{K}_2\text{ZrF}_6 + 2\text{KBF}_4 + \text{Al} = \text{ZrB}_2 + [\text{KF} \cdot \text{AlF}_3]$.

[0048] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0049] Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluozirconat bei einem molaren Verhältnis von y:x; und

[0050] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0051] Das Aluminium wird im Überschuss zugegeben, und x und y sind nicht gleichzeitig 0.

[0052] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{Al (übermäßig)} + x \text{ KZrF}_6 + y \text{ KBF}_4 \rightarrow \text{Al} \cdot \text{Zr} \cdot \text{B (Legierung)} + \text{KF} \cdot \text{AlF}_3$.

[0053] Das Aluminium wird im Überschuss zugegeben, und x und y sind nicht gleichzeitig 0.

[0054] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0055] Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach der Vakuumisierung, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugabe einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluotitanat bei einem molaren Verhältnis von 2:1; und

[0056] Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0057] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{K}_2\text{TiF}_6 + 2\text{KBF}_4 + \frac{10}{3} = \text{TiB}_2 + \frac{10}{3} \left[\frac{6}{5} \text{KF} \cdot \text{AlF}_3 \right]$.

[0058] Als weitere Verbesserung der vorliegenden Offenbarung umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolytzusatzsystems in der Aluminiumelektrolyse die folgenden Schritte:

[0059] Schritt A: Bereitstellung von übermäßig viel Aluminium in einem Reaktor, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 800°C und Zugabe einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluotitanat bei einem molaren Verhältnis von y:x; und Umrühren für 0,5 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

[0060] Die beteiligte Reaktionsformel ist: $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{KBF}_4 + \text{Al} = \text{AlTiB} + \frac{3y+6x}{3y+4x} \text{KF} \cdot \text{AlF}_3$.

[0061] Das Aluminium wird im Überschuss zugegeben, und x und y sind nicht gleichzeitig 0.

[0062] Im Vergleich zum Stand der Technik erzielt die vorliegende Erfindung die folgenden vorteilhaften Wirkungen:

[0063] Durch Anwendung des Kaliumkryolith mit niedrigem Molekularverhältnis als Elektrolytergänzungssystem für den Einsatz in der industriellen Aluminiumelektrolyse gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Elektrolysetemperatur während der Aluminiumelektrolyse, insbesondere ohne die Notwendigkeit, das herkömmliche Elektrolyseverfahren zu modifizieren, erheblich reduziert werden, wodurch der elektrische Energieverbrauch gesenkt, die Stromausbeute in der

Produktion verbessert und die umfassenden Produktionskosten verringert werden können.

[0064] Entsprechend der vorliegenden Offenbarung hat die Anwendung des Kaliumkryolith mit niedrigem Molekularverhältnis als Elektrolytergänzungssystem für den Einsatz in der industriellen Aluminiumelektrolyse die folgenden Vorteile: (1) Die herkömmliche Struktur des elektrolytischen Tanks, das Elektrolyseverfahren und verschiedene Materialausführungen müssen nicht verändert werden und die Elektrolysetemperatur kann während der Aluminiumelektrolyse erheblich gesenkt werden (durchschnittlich um 10°C); verglichen mit der herkömmlichen Aluminiumelektrolyse wird die Stromausbeute um 1% verbessert, d.h. 500 bis 700 kWh elektrische Energie wird während der Erzeugung jeder Tonne Aluminium gespart; (2) die Zugabe von Kaliumkryolith mit niedrigem Molekularverhältnis kann insbesondere die Löslichkeit und die Lösungsgeschwindigkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten verbessern, wobei üblicherweise gefundene oder verschiedene verwendete Komponenten zur Senkung der Elektrolysetemperatur von Aluminium umfassen: CaF_2 , MgF_2 , LiF_2 , Li_3AlF_6 und dergleichen, die alle in der Lage sind, die Löslichkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten zu reduzieren; die Verbesserung der Löslichkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten kann die Ausbeute des Aluminiumelektrolytentanks deutlich erhöhen, wobei die Ausbeute im Vergleich zur herkömmlichen Ausbeute um 5% bis 30% verbessert wird; (3) das Kaliumkryolith als Zusatzsystem der Aluminiumelektrolyse wird in den Elektrolysebehälter gegeben und die Elektrolyse wird für eine lange Zeit durchgeführt, was im Vergleich zum Natriumkryolith zu einer verarmten Korrosivität am Kohlenstoffkathodenmaterial führt oder derart dargestellt werden kann, dass keine Änderungen in der Durchlässigkeit des Kohlenstoffkathodenmaterials im Vergleich zur herkömmlichen Natriumkryolith auftreten.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0065] Die vorliegende Erfindung wird im Detail unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen und Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1

[0066] 1 Tonne Aluminium wurde gewogen und in einen Reaktor gegeben, nach der Vakuumisierung wurde Argon in den Reaktor zum Schutz injiziert, der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 780°C erhitzt, trockenes Kaliumtetrafluoroborat wurde langsam in den Reaktor gegeben, und zwar, entsprechend einem für die Reaktion spezifizierten Verhältnis, und schnell für 5 Stunden umgerührt, Bor und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurden zugegeben, der Deckel des Reaktors wurde geöffnet, und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde mit einer Hebepumpe gepumpt.

[0067] Die Elektrolyse besteht aus folgenden Schritten:

[0068] Schritt A: Beginn der Elektrolyse in einem Elektrolysebehälter unter Verwendung eines Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 , Durchführung der Elektrolyse für 3 Monate oder mehr als 3 Monate bis ein Ofen regelrecht läuft; und

[0069] Schritt B: Zugabe eines Elektrolytzusatzsystems während der Aluminiumelektrolyse gemäß einer zusätzlichen Regel, dass der Kaliumelementgehalt, der in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem früheren Stapel erhöht wurde, Zugabe von Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ und Vor-Ort-Überwachung des Masseprozentgehalts des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter, wobei sich mit der Erhöhung der Konzentration von Kalium auch die Löslichkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten erhöht und wobei der Masseprozentgehalt des Kaliumelements innerhalb eines Bereichs von 5% bis 10% geregelt wird.

Vergleichsbeispiel 1

[0070] Die Elektrolyse wurde in einem Elektrolysetank unter Verwendung des Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 gestartet und die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monate durchgeführt, bis ein Ofen regelmäßigen läuft; wobei das Zusatzsystem Na_3AlF_6 und AlF_3 umfasst und andere Bedingungen denjenigen im Ausführungsbeispiel 1 gleichen.

Ausführungsbeispiel 2

[0071] 1 Tonne Aluminium wurde gewogen und in einen Reaktor gegeben, nach der Vakuumisierung wurde Argon in den Reaktor zum Schutz injiziert, der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 800°C erhitzt, trockenes Kaliumfluotitanat wurde langsam dem Reaktor entsprechend einem für die Reaktion spezifischen Verhältnis zugegeben und für 5 Stunden schnell umgerührt, Titanschwamm und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurden zugegeben, der Deckel des Reaktors wurde

geöffnet, und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde mit einer Hebepumpe gepumpt.

[0072] Ein Elektrolytzusatzsystem $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde während der Aluminiumelektrolyse in den regulären Ofen entsprechend der zusätzlichen Regel zugegeben, dass der Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem vorherigen Stapel erhöht wurde, und Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zugegeben wurden. Die Zugabe wurde jeden Tag durchgeführt und ein Masseprozentgehalt des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter wurde vor Ort überwacht, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements innerhalb eines Bereichs von 5% bis 10% geregelt wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0073] Die Elektrolyse wurde in einem Elektrolysetank begonnen unter Verwendung eines Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 und die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monate durchgeführt bis ein Ofen regelmäßigen läuft; wobei das Zusatzsystem Na_3AlF_6 und AlF_3 umfasst und andere Bedingungen denjenigen im Ausführungsbeispiel 2 gleichen.

Ausführungsbeispiel 3

[0074] 1 Tonne Aluminium wurde gewogen und in einen Reaktor gegeben, nach der Vakuumisierung wurde Argon in den Reaktor zum Schutz injiziert, der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 780°C erhitzt, trockenes Kaliumtetrafluoroborat wurde langsam dem Reaktor entsprechend einem für die Reaktion spezifischen Verhältnis zugegeben und für 5 Stunden schnell umgerührt, Bor und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurden zugegeben, der Deckel des Reaktors wurde geöffnet, und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde mit einer Hebepumpe gepumpt.

[0075] Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurden gemäß einer zusätzlichen Regel zugegeben, dass der Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem vorherigen Stapel erhöht wurde. Die Zugabe wurde jeden Tag durchgeführt wird und ein Masseprozentgehalt des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter wurde vor Ort überwacht, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements innerhalb eines Bereichs von 5% bis 10% geregelt wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0076] Die Elektrolyse wurde in einem Elektrolysetank unter Verwendung eines Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 begonnen und die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monate fortgeführt, bis ein Ofen regelmäßigen läuft; wobei das Zusatzsystem Na_3AlF_6 und AlF_3 umfasst und andere Bedingungen denjenigen im Ausführungsbeispiel 3 gleichen.

Ausführungsbeispiel 4

[0077] 5 Tonnen Aluminium wurden gewogen und in einen Reaktor gegeben, der Reaktor wurde auf einer Temperatur von 750°C erhitzt, 2 Tonnen trockene Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluotitanat wurden langsam dem Reaktor gemäß einem für die Reaktion bestimmten Verhältnis zugegeben, wobei das Molekularverhältnis von Kaliumtetrafluoroborat zu Kaliumfluozirconat 2:1 ist, und die Reaktanten wurden für 4 Stunden schnell umgerührt wurden, um eine Legierung aus Aluminium, Titan und Bor sowie Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ aufgrund übermäßigen Aluminium zu erhalten, wobei der Deckel des Reaktors geöffnet wurde, und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ mit einer Hebepumpe gepumpt wurde.

[0078] Das erhaltene Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde während der Aluminiumelektrolyse als Elektrolytergänzungssystem verwendet, wobei ein Elektrolytergänzungssystem, welches Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ umfasst, entsprechend einer zusätzlichen Regel zugegeben wurde, dass sich der Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem früheren Stapel erhöht. Ein Masseprozentgehalt des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter wurde vor Ort überwacht, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements innerhalb eines Bereichs von 5% bis 10% gehalten wurde.

[0079] Mit der konstanten Zugabe des Elektrolytenzusatzsystems zum ständig verbrauchte Elektrolytenbasissystem kann die Elektrolysetemperatur erheblich gesenkt, schließlich bis einem Bereich von 850 bis 880°C gesenkt werden. Da das Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ eine starke Korrosivität hat, müssen zur Verlängerung der Lebensdauer des Elektrolytentanks die Anode und die Kathode des Elektrolytentanks einer Oberflächenbehandlung mit sowohl einem Inertgas oder als auch einem Element unterzogen werden.

Vergleichsbeispiel 4

[0080] Die Elektrolyse wurde unter Verwendung des Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 in einem Elektrolysetank begonnen und die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monate fortgeführt, bis ein Ofen regelmäßig läuft; wobei das Zusatzsystem Na_3AlF_6 und AlF_3 umfasst und andere Bedingungen denjenigen in Ausführungsbeispiel 4 gleichen.

Ausführungsbeispiel 5

[0081] 1 Tonne Aluminium wurde gewogen und in einen Reaktor gegeben, nach der Vakuumisierung wurde Argon in den Reaktor zum Schutz injiziert, der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 750°C erhitzt, eine Trockenmischung umfassend Kaliumfluorborat und Kaliumfluotitanat langsam zum Reaktor gemäß einem für die Reaktion bestimmten Verhältnis zugegeben, wobei ein Molekularverhältnis von Kaliumtetrafluorborat zu Kaliumfluozirconat 2:1 ist, und die Reaktanten wurden für 5 Stunden schnell umgerührt, um Titanborid und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten, wobei die Abdeckung des Reaktors geöffnet wurde und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ mit einer Hebepumpe gepumpt wurde.

[0082] Das erhaltene Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde während der Aluminiumelektrolyse als Elektrolytzusatzsystem verwendet; Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurden nach einer zusätzlichen Regel zugegeben, dass der Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% bis 0,3% gegenüber einem vorherigen Stapel erhöht wurde. Ein Masseprozentgehalt des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter wurde vor Ort überwacht, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements innerhalb eines Bereichs von 5% bis 10% gehalten wurde.

[0083] Mit der konstanten Zugabe des Elektrolytenzusatzsystems zum ständig verbrauchte Elektrolytenbasissystem kann die Elektrolysetemperatur erheblich gesenkt, schließlich bis einem Bereich von 870 bis 890°C gesenkt werden. Da das Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ eine starke Korrosivität hat, müssen zur Verlängerung der Lebensdauer des Elektrolytentanks die Anode und die Kathode des Elektrolytentanks einer Oberflächenbehandlung mit sowohl einem Inertgas oder als auch einem Element unterzogen werden.

Vergleichsbeispiel 5

[0084] Die Elektrolyse wurde in einem Elektrolytentank unter Verwendung eines Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3 begonnen und die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monaten durchgeführt, bis ein Ofen regulär läuft.

[0085] Das Zusatzsystem umfasst Na_3AlF_6 , AlF_3 und $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ und das Zusatzsystem wurde jeden Tag nach einer zusätzlichen Regel, dass der Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 3% bis 5% gegenüber einem früheren Stapel erhöht wird, bis der Kaliumelementgehalt 5% erreicht und andere Bedingungen denjenigen in Ausführungsbeispiel 5 gleichen.

Ausführungsbeispiel 6

[0086] 1 Tonne Aluminium wurde gewogen und in einen Reaktor gegeben, nach der Vakuumisierung wurde Argon in den Reaktor zum Schutz injiziert, der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 850°C erhitzt, trockenes Kaliumfluotitanat wurde dem Reaktor langsam gemäß einem für die Reaktion bestimmten Verhältnis zugegeben und schnell für 6 Stunden umgerührt, die Abdeckung des Reaktors wurde geöffnet und eine aufliegende Schicht geschmolzener Flüssigkeit Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ wurde mit einer Hebepumpe gepumpt.

[0087] Die Elektrolyse besteht aus folgenden Schritten:

[0088] Schritt A: Start der Elektrolyse in einem Elektrolysebehälter unter Verwendung eines Mischsystems aus Natriumkryolith Na_3AlF_6 , Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ und Al_2O_3 , Durchführung der Elektrolyse für 3 Monate oder mehr als 3 Monate bis ein Ofen regelmäßig ist; und

[0089] Schritt B: Zugabe eines Elektrolytenzusatzsystems während der Aluminiumelektrolyse, umfassend Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ gemäß einer zusätzlichen Regel, dass sich Kaliumelementgehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 0,2% auf 0,3% gegenüber einem früheren Stapel erhöht, wobei das Masseverhältnis von Na_3AlF_6 zu AlF_3 129:42 ist; und Vor-Ort-Überwachung des Masseprozentgehalts des Kaliumelements im Elektrolyten im Elektrolysebehälter, so dass der Masseprozentgehalt des Kaliumelements in einem Bereich von 5% bis 10% gehalten wird.

Vergleichsbeispiel 6

[0090] Die Elektrolyse wurde in einem Elektrolysetank unter Verwendung eines Systems von Na_3AlF_6 , AlF_3 und Al_2O_3

EP 3 075 886 A1

begonnen, die Elektrolyse wurde für 3 Monate oder mehr als 3 Monate fortgeführt, bis ein Ofen regelmäßig läuft; wobei das Zusatzsystem Na_3AlF_6 , AlF_3 und Kaliumkryolith $1,5 \text{ KF} \cdot \text{AlF}_3$ umfasst; das Zusatzsystem wurde täglich nach einer zusätzlichen Regel, dass sich der Kaliumelementegehalt, welcher in jeden Stapel zugegeben wurde, um 3% bis 5% gegenüber einem vorherigen Stapel erhöht, bis der Kaliumelementegehalt 5% erreichte; und andere Bedingungen denjenigen des Ausführungsbeispiels 6 glichen.

Tabelle 1: Vergleich der wirtschaftlichen und technischen Indikatoren der Ausführungsbeispiele 1 bis 3 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3:

Indikator	Vergleichsbeispiel 1	Ausführungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Ausführungsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Ausführungsbeispiel 3
Durchschnittliche Stromaufnahme (A)	96.26	96.26	96.242	96.242	96.23	96.23
Mittlere Spannung	4.324	4.19	4.307	4.144	4.28	4.03
Tagesertrag des Tanks	703.382	714.313	702.630	713.388	700.567	710.36
Stromausbeute des Aluminiumblocks (%)	90.73	92.14	90.65	92.038	90.54	92.12
DC Stromverbrauch (kWh / t.Al)	14204	13854	14161	13417	14134	13406
AC-Stromverbrauch (kWh / t.Al)	14749	13854	14701	13957	14687	13943
Fluoridsalz / Kaliumsalz (kg) *	40/0	20/9	35/0	18/3	36/0	23/4
Anodenblock Verlust (kg)	536	536	531	531	531	531

Tabelle 2 Vergleich der wirtschaftlichen und technischen Indikatoren in den Beispielen 4 bis 6 und Vergleichsbeispiele 4 bis 6

Indikator	Vergleichsbeispiel 4	Ausführungsbeispiel 4	Vergleichsbeispiel 5	Ausführungsbeispiel 5	Vergleichsbeispiel 6	Ausführungsbeispiel 6
Durchschnittliche Stromaufnahme (A)	96.38	96.38	96.25	96.25	96.35	96.35
Mittlere Spannung	4.45	4.23	4.35	4.13	4.42	4.18
Tagesertrag des Tanks	702.23	714.313	701.35	712.34	702.38	712.76
Stromausbeute des Aluminiumblocks (%)	90.32	91.98	90.23	92.13	90.34	92.18
DC Stromverbrauch (kWh / t.Al)	14187	13834	14136	13409	14130	13401
AC-Stromverbrauch (kWh / t.Al)	14723	13845	14689	13945	14680	13940
Fluoridsalz / Kaliumsalz (kg) *	36/0	20/9	36/0	19/8	38/0	20/3
Anodenblock Verlust (kg)	532	532	533	533	534	534
* indiziert das Fluoridsalz oder Kaliumsalz, welches von einer Tonne Aluminiumwasser aufgenommen wird, wobei das Fluoridsalz ein Gemisch aus Na_3AlF_6 und AlF_3 ist und das Kaliumsalz der Kaliumkryolith mit einem niedrigen molekularen Verhältnis ist, welches gemäß der vorliegenden Offenbarung zur Verfügung gestellt wurde.						

[0091] Wie aus Tabelle 1 und Tabelle 2 ersichtlich ist, werden mit dem Verfahren und Zusatzsystem gemäß der vorliegenden Offenbarung bei der Herstellung und bezogen auf die gleiche Menge an verbrauchtem Anodenmaterial weniger Fluoridsalz/Kaliumsalz verbraucht und die Stromausbeute verbessert. Als solche werden Energie gespart und damit die Wirkungen der Energieeinsparung und Emissionsminderung erreicht.

[0092] Obige Beschreibung der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf einige bevorzugte Ausführungsformen dient nicht dazu, den Umfang der vorliegenden Erfindung in Bezug auf die Umsetzung in den Ausführungsbeispielen zu begrenzen. Der Fachmann wird verstehen, dass andere einfache Änderungen und Ersatz möglich sind, ohne von dem erfinderischen Konzept der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Diese Änderungen und Ersatz werden als vom Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung umfasst angesehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elektrolytischem Aluminium mit Kaliumkryolith als Ergänzungssystem, mit den folgenden Schritten:

Schritt A: Start der Elektrolyse in einem Elektrolysebehälter unter Verwendung eines $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systems oder eines gemischten Systems aus Natriumkryolith Na_3AlF_6 , Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und Al_2O_3 , kontinuierlich Durchführung der Elektrolyse und Hinzufügen von $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ bis ein Ofen regelmäßig läuft; und

Schritt B: Zugeben eines Elektrolytergänzungssystems, welches das Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$, AlF_3 und Na_3AlF_6 umfasst, und Vor-Ort-Überwachung des Masseprozentgehalts eines Kaliumelements im Elektrolyten in dem Elektrolysebehälter, so dass der Masseprozentgehalt der Kaliumelements im Bereich von 5% bis 10% liegt;

wobei m im Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ bei 1,0 bis 3,0 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt A, während des Start der Elektrolyse in dem Elektrolysebehälter unter Verwendung des gemischten Systems aus Natriumkryolith Na_3AlF_6 , Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ und Al_2O_3 das Masseverhältnis von Natriumkryolith Na_3AlF_6 und Kaliumkryolith $\text{mKF} \cdot \text{AlF}_3$ bei 1,5 bis 5 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei m bei 1,0 bis 1,5 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei während der Zugabe des Elektrolytergänzungssystems der Masseprozentgehalt des Kaliumelements in jedem Stapel gegenüber einem vorherigen Stapel um 0,2% bis 0,3% erhöht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Herstellung des Kaliumkryoliths folgende Schritte umfasst:

Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach dem Vakuumisieren, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C, Zugeben eines oder mehrerer von Kaliumfluotitanat, Kaliumtetrafluoroborat und Kaliumfluozirconat; und

Schritt B: Umrühren von 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, Kaliumkryolith zu erhalten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Herstellung von Kaliumkryolith folgende Schritte umfasst:

Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, nach dem Vakuumisieren Einspritzen eines inerten Gases, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugeben von Kaliumfluorborat; und Schritt B: Umrühren von 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

7. Das Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Herstellung von Kaliumkryolith folgende Schritte umfasst:

Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einem Reaktor, Einspritzen eines inerten Gases nach dem Vakuumisieren, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C und Zugeben von Kaliumfluotitanate oder Kaliumfluozirconate; und

Schritt B: Umrühren von 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten.

8. Verfahren nach Anspruch 5, bei der Zubereitung der Kaliumkryolith umfasst folgende Schritte:

EP 3 075 886 A1

Schritt A: Bereitstellen von Aluminium in einen Reaktor, Erhitzen des Reaktors auf eine Temperatur von 700 bis 850°C, Zugebe einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluotitanat bei einem Molekularverhältnis von y:x oder einer Mischung aus Kaliumfluorborat und Kaliumfluozirconat bei einem Molekularverhältnis von y:x; und Schritt B: Umrühren für 4 bis 6 Stunden, Pumpen der aufliegenden Schicht geschmolzener Flüssigkeit, um Kaliumkryolith $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ zu erhalten; wobei das Aluminium im Überschuss zugegeben wird und x und y nicht gleichzeitig 0 sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei y gleich 2 ist, x gleich 1 ist und das in Schritt B erhaltene Elektrolytenzusatzsystem $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 15 24 8006

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 2013/092551 A1 (CHEN XUEMIN [CN] ET AL) 18. April 2013 (2013-04-18) * das ganze Dokument *	1-9	INV. C25C3/18 C01F7/54 C25C3/20
Y	----- DATABASE WPI Week 201038 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-F96130 XP002745562, & CN 101 709 487 A (CHINA ALUMINUM CO LTD) 19. Mai 2010 (2010-05-19) * Zusammenfassung *	1-9	
Y	----- US 6 258 247 B1 (BROWN CRAIG W [US] ET AL) 10. Juli 2001 (2001-07-10) * Spalte 6, Zeilen 6-36 *	1-9	
Y	----- US 2 915 442 A (LEWIS ROBERT A) 1. Dezember 1959 (1959-12-01) * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 60; Abbildung 1 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25C C01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Oktober 2015	Prüfer Hammerstein, G
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 15 24 8006

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-10-2015

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2013092551 A1	18-04-2013	EP 2666888 A2	27-11-2013
			GB 2502392 A	27-11-2013
			US 2013092551 A1	18-04-2013
			US 2014131215 A1	15-05-2014
			WO 2012159590 A1	29-11-2012
20	CN 101709487 A	19-05-2010	CN 101709487 A	19-05-2010
			WO 2011072546 A1	23-06-2011
25	US 6258247 B1	10-07-2001	AU 751783 B2	29-08-2002
			AU 2597999 A	30-08-1999
			BR 9907791 A	17-10-2000
			CA 2318769 A1	19-08-1999
			NO 20003984 A	07-08-2000
			US 6258247 B1	10-07-2001
			US 6379512 B1	30-04-2002
			US 6485628 B1	26-11-2002
			WO 9941431 A1	19-08-1999
30	US 2915442 A	01-12-1959	CH 365224 A	31-10-1962
			DE 1130607 B	30-05-1962
			FR 1165136 A	20-10-1958
			GB 814031 A	27-05-1959
			US 2915442 A	01-12-1959
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82