(11) EP 3 266 904 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.01.2018 Patentblatt 2018/02

(51) Int Cl.:

C25C 3/20 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 16177980.6

(22) Anmeldetag: 05.07.2016

(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 MD

(71) Anmelder: TRIMET Aluminium SE 45356 Essen (DE)

(72) Erfinder: Düssel, Roman 42115 Wuppertal (DE)

(74) Vertreter: Hoffmann Eitle

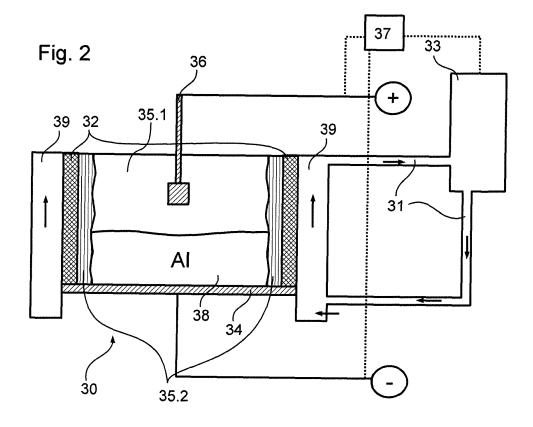
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB

Arabellastraße 30 81925 München (DE)

(54) SCHMELZFLUSSELEKTROLYSEANLAGE UND REGELUNGSVERFAHREN ZU DEREN BETRIEB

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Regelungsverfahren zum Betreiben einer Zelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium. Bei diesem Verfahren ist eine erste Regelgröße eine Wärmebilanz der Zelle. Weiter betrifft die vorliegende Anmeldung eine Schmelzflusselektrolyse-

anlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, mit einer Schmelzflusselektrolysezelle, wobei die Schmelzflusselektrolyseanlage eine Regelungsvorrichtung aufweist, die zur Ausführung eines erfindungsgemäßen Regelungsverfahrens ausgebildet ist.



EP 3 266 904 A1

35

40

1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Regelungsverfahren zum Betreiben einer Zelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, mit einer Schmelzflusselektrolysezelle.

STAND DER TECHNIK

[0002] In vielen Industrienationen der Welt wird geplant und zum Teil bereits umgesetzt, die Energieversorgung hin zu sogenannten regenerativen Energien zu verschieben, um die Erzeugung von möglicherweise klimaschädlichen Gasen wie CO₂ deutlich zu reduzieren und um von fossilen Energieträgern zunehmend unabhängig zu werden.

[0003] Die regenerativ bereitgestellte Energie kann aufgrund bisher nicht in geeignetem Umfang verfügbarer Speichermedien nicht gespeichert und anschließend in Abhängigkeit des Strombedarfs abgerufen werden. Ferner kann die regenerative Energie nur dann in das Stromnetz eingespeist werden, wenn die entsprechenden Energiequellen, insbesondere die volatilen Energiequellen aus Wind und Sonne, die Umwandlung in elektrische Energie und deren Einspeisung in das Stromnetz ermöglichen. Die sich im Stromnetz befindlichen Abnehmer müssten also ihren elektrischen Energiebedarf weitestgehend an die Einspeisung durch regenerative Energieträger anpassen, soweit auf fossile Energieträger als Puffer verzichtet wird.

[0004] Besonders betroffen von diesem Trend sind Industriezweige, die einen sehr hohen Energiebedarf haben, weil deren Stromabnahme sich nicht ohne weiteres in den allgemeinen Strombedarf einfügt und daher kaum durch andere Stromabnehmer ausgeglichen werden kann. Hierzu zählt insbesondere die Aluminiumherstellung, aber auch andere Industriezweige insbesondere aus der Chemieindustrie sind von dieser Entwicklung stark betroffen.

[0005] Eine verstärkte Nutzung von volatilen Energiequellen hat nicht nur zur Folge, dass der Preis für die Bereitstellung elektrischer Energie insgesamt steigt, sondern auch dass die Verfügbarkeit von ausreichend großen elektrischen Energiemengen im Stromnetz nicht immer sichergestellt sein kann. Aus diesem Grund besteht das Problem, dass Industrieanlagen insbesondere aus dem energieintensiven Bereich in Gegenden mit diskontinuierlicher Stromversorgung voraussichtlich nicht mehr wirtschaftlich arbeiten können.

[0006] Bisher wird eine Schmelzflusselektrolysezelle über die der Zelle zugeführte Stromstärke gesteuert, wobei feste Annahmen zum thermodynamischen Gleichgewicht der Schmelzflusselektrolysezelle getroffen wer-

den. Dies ist bei gleichbleibenden Randbedingungen, insbesondere Stromaufnahme, elektrischer Zellenwiderstand, thermische Auslegung der Schmelzflusselektrolysezelle oder gleichbleibende Abgasabfuhr, zuverlässig möglich.

[0007] Bekannte Schmelzflusselektrolyseverfahren sind also im regelungstechnischen Sinne Steuerungsverfahren, die sich auf konstante, sehr gut vorbestimmbare Randbedingungen verlassen können. In relativ großen Abständen, beispielsweise einmal täglich, wird die Temperatur der Schmelze im Innern der Schmelzflusselektrolysezelle bestimmt. Ferner wird ebenfalls in relativ großen Abständen, beispielsweise im Anschluss an die Bestimmung der Temperatur der Schmelze, die Erstarrungstemperatur bestimmt. Ein anderer Ansatz basiert auf der Bestimmung des AIF3-Gehalts der Schmelze. Auf der Basis dieser Werte wird durch eine gegebenenfalls erforderliche Anpassung der über die Schmelzflusselektrolysezelle abfallenden Spannung die Dicke der Kruste in einem praktikablen Bereich gehalten. Beispielsweise wird bei einer Schmelzflusselektrolysezelle angenommen, dass die Kruste eine geeignete Dicke hat, wenn die Temperatur der Schmelze 8°C über deren Erstarrungstemperatur liegt.

[0008] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 10 2011 078656 A1 der Anmelderin geht ein Verfahren zum Betreiben einer Schmelzflusselektrolyseanlage hervor, bei dem die Schmelzflusselektrolyseanlage so gesteuert wird, dass die von ihr aufgenommene Menge an elektrischer Leistung an die gleichzeitig durch eine volatile Energiequelle eingespeiste Menge an elektrischer Leistung angepasst ist. Gemäß dem dort beschriebenen Verfahren lässt sich die Schmelzflusselektrolyseanlage als "virtuelle Batterie" im Stromnetz verwenden. Der Stromverbrauch der Schmelzflusselektrolyseanlage wird, innerhalb der Systemgrenzen der Anlage, an die im Stromnetz vorhandene Energiemenge durch eine entsprechende Steuerung der Stromaufnahme angepasst. Bei einer erhöhten Stromaufnahme wird überschüssige Energie durch Wärmetauscher an der Zellenwand der Schmelzflusselektrolysezelle abgeführt, um ein vollständiges Abschmelzen der Kruste im Inneren der Schmelzflusselektrolysezelle zu verhindern. Bei reduzierter Stromaufnahme wird durch die Wärmetauscher der Temperaturgradient an der Seitenwand der Schmelzflusselektrolysezelle reduziert, um ein zu großes Anwachsen dieser Kruste zu verhindern.

[0009] Angesichts der aus DE 10 2011 078656 A1 bekannten Erfindung besteht jedoch noch Verbesserungsbedarf beim Betrieb der Schmelzflusselektrolyseanlage, weil die Steuerung des Betriebs der Schmelzflusselektrolysezellen durch variable Stromaufnahme und gegebenenfalls damit gekoppelte zusätzliche Wärmeabfuhr oder Wärmezufuhr ungenau ist und daher noch keinen gesicherten Produktionsablauf bei variabler Stromstärke zulässt.

[0010] Um diesem Problem zu begegnen, stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren

40

zum Betreiben einer Zelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, sowie eine Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, mit einer entsprechenden Schmelzflusselektrolysezelle bereitzustellen, wodurch ein wirtschaftlicher und prozesssicherer Produktionsablauf beim Betrieb der Schmelzflusselektrolyseanlage auch unter der Voraussetzung schwankender Verfügbarkeit von elektrischer Energie im Stromnetz möglich ist.

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Regelungsverfahren und eine Schmelzflusselektrolyseanlage des oben beschriebenen technischen Gebiets bereitzustellen, wodurch die Schmelzflusselektrolyse bei variabler Verfügbarkeit elektrischer Energie sicher betrieben werden kann, insbesondere ohne die Schmelzflusselektrolysezellen zusätzlich zu belasten oder die Effizienz der Schmelzflusselektrolyse, insbesondere der Herstellung von Aluminium, herabzusetzen.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Ein erfindungsgemäßes Regelungsverfahren ist in Anspruch 1 definiert. Eine erfindungsgemäße Schmelzflusselektrolyseanlage ergibt sich aus Anspruch 8. Eine erfindungsgemäße Verwendung des Regelungsverfahrens oder der Schmelzflusselektrolyseanlage ergibt sich aus Anspruch 14. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. [0013] Das erfindungsgemäße Regelungsverfahren zum Betreiben einer Zelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, ist dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Regelgröße eine Wärmebilanz der Zelle ist.

[0014] Im vorliegenden Zusammenhang wird unter einer "Regelung" beziehungsweise unter dem "Regeln" ein Vorgang verstanden, bei dem fortlaufend eine Größe, die "Regelgröße", erfasst, mit einer anderen Größe, der "Führungsgröße", verglichen und im Sinne einer Angleichung an die Führungsgröße beeinflusst wird. Für das Regeln ist der geschlossene Wirkungsablauf, bei dem die Regelgröße im Wirkungsweg des Regelkreises fortlaufend sich selbst beeinflusst, kennzeichnend. Im vorliegenden Zusammenhang wird unter einer "Regelung" beziehungsweise unter dem "Regeln" ferner ein Vorgang verstanden, bei dem fortlaufend die "Regelgröße" simuliert statt gemessen, mit der "Führungsgröße" verglichen und im Sinne einer Angleichung an die Führungsgröße beeinflusst wird. Auch bei dieser Form des Regelns im vorliegenden Sinne ist der geschlossene Wirkungsablauf, bei dem die Regelgröße im Wirkungsweg des Regelkreises fortlaufend sich selbst beeinflusst, kennzeichnend. Allerdings kann nach Erstellung eines Simulationsprogramms beispielsweise für den Wärmeaustrag aus einer Schmelzflusselektrolysezelle auf eine unmittelbare oder mittelbare Messung des Wärmeaustrags verzichtet und dieser stattdessen auf der Grundlage einer Simulation des Wärmeaustrags bestimmt werden.

[0015] Bisher war der ausschließliche Garant für ein stabiles Schmelzflusselektrolyseverfahren im vorliegenden Zusammenhang eine gleichbleibende Elektrolyttemperatur in der Zelle.

[0016] Bei variierenden Energieverfügbarkeiten im Stromnetz, muss von der bisherigen Betriebsweise abgewichen werden. Statt einer Steuerung des Betriebs der Schmelzflusselektrolysezelle mit dem Ziel einer gleichbleibenden Elektrolyttemperatur und Krustendicke wird erfindungsgemäß der Betrieb der Schmelzflusselektrolysezelle geregelt, und zwar so, dass die Elektrolyttemperatur sich in einem relativ breiten Temperaturband befindet. Dies wird erfindungsgemäß durch die regelungstechnische Berücksichtigung der Wärmebilanz bewirkt

Unter der Wärmebilanz wird im vorliegenden [0017] Zusammenhang eine Energiebilanz verstanden, welche die in die Schmelzflusselektrolysezelle eintretende elektrische Energie und die aus der Schmelzflusselektrolysezelle austretende Wärmeenergie berücksichtig. Bevorzugt wird im Fall einer Aluminiumelektrolyseanlage bzw. Aluminiumelektrolysezelle ferner der für die Produktion von Aluminium verwendete Anteil der in die Aluminiumelektrolysezelle eintretenden elektrischen Energie bestimmt. Alternativ kann dieser Anteil der in die Aluminiumelektrolysezelle eintretenden elektrischen Energie als konstant angenommen und der als Wärme in die Aluminiumelektrolysezelle eingebrachte Anteil aus der Differenz zwischen der gesamten elektrischen Energie und der als konstant angenommenen für die Produktion verwendeten Energie bestimmt werden.

[0018] Erfindungsgemäß wird folglich die Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle ermittelt und der Betrieb der Schmelzflusselektrolysezelle auf der Grundlage der Wärmebilanz als Regelgröße geregelt.

[0019] Bevorzugt wird beziehungsweise werden ein Thermoelement und/oder eine Vorrichtung, insbesondere eine Messvorrichtung, zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der Zelle und/oder eine Vorrichtung, insbesondere eine Messvorrichtung, zur Bestimmung eines Volumenstroms eines Wärmetransportfluids in einem Wärmetauscher an der Zelle als ein Messglied oder mehrere Messglieder zur Bestimmung der ersten Regelgröße, d.h. der Wärmebilanz, verwendet.

45 [0020] Bevorzugt werden mindestens 6, bevorzugt mindestens 12, weiter bevorzugt mindestens 30, weiter bevorzugt mindestens 60, Thermoelemente an der Zelle angeordnet, um die Temperaturverteilung an der Zelle und damit auch die Wärmebilanz möglichst genau bestimmen zu können.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform werden nicht alle Schmelzflusselektrolysezellen einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere nur eine Schmelzflusselektrolysezelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage mit mehr als einer Schmelzflusselektrolysezelle mit dem Thermoelement oder den mehreren Thermoelementen versehen. Dies vereinfacht den konstruktiven Aufwand der Gesamtanlage und erreicht weitgehend das ge-

40

45

wünschte Ziel des geregelten Betreibens der Schmelzflusselektrolyseanlage.

[0022] Die Thermoelemente können einzeln oder gemeinsam als Messglied im regelungstechnischen Sinne fungieren. Dies gilt grundsätzlich auch für die Vorrichtung zur Bestimmung des Volumenstroms der Abluft von der Zelle, die alternativ oder zusätzlich zum Volumenstrom den Massenstrom bestimmen kann und bevorzugt auch Informationen zur Temperatur der Abluft bestimmen kann.

[0023] Eine solche Vorrichtung zur Bestimmung des Volumenstroms der Abluft von der Zelle oder die Vorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms des Wärmetransportfluids in dem Wärmetauscher kann beispielsweise auch über die Bestimmung einer Drehzahl eines Ventilators oder eines entsprechenden Elements funktionieren, dies auch indirekt, beispielsweise über die Energieaufnahme oder das (Dreh-)Feld eines den Ventilator antreibenden Elektromotors. Auf diese Weise ist es möglich, den Volumenstrom von Abluft bzw. Wärmetransportfluid zu bestimmen, ohne ihn unmittelbar zu messen, weil der Volumenstrom durch den Ventilator oder ein entsprechendes Element zumindest zu einem wesentlichen Anteil erzeugt wird. Gleichwohl kann diese Bestimmung des Volumenstroms bei der Regelung des Betriebs der Schmelzflusselektrolysezelle als "Messung" verarbeitet werden.

[0024] Das genannte Wärmetransportfluid kann insbesondere Luft sein, die beispielsweise in einem grundsätzlich bekannten Wärmetauscher an der Zellenwand entlang geführt werden kann. Auch hinsichtlich des Wärmetransportfluids kann neben dem Volumenstrom oder anstelle des Volumenstroms ein Massenstrom bestimmt werden, und auch die Temperatur des Wärmetransportfluids kann bevorzugt bestimmt werden. Der Wärmetauscher kann bei Verwendung entsprechend temperierter Wärmetransportfluide auf das Ausmaß der Kühlung bzw. des Wärmeverlusts der Schmelzflusselektrolysezelle und somit insbesondere die Dicke der Kruste entlang ihres Randes Einfluss nehmen und somit in mehrfacher Hinsicht die Wärmebilanz beeinflussen.

[0025] Bevorzugt ist das Regelungsverfahren, insbesondere die obengenannten Einrichtungen Thermoelement, Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der Zelle und Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms eines Wärmetransportfluids in einem Wärmetauscher an der Zelle, zur kontinuierlichen Erfassung einer der Zelle zugeführten Wärme und einer von der Zelle abgeführte Wärme geeignet und ausgestaltet. Somit ist es besonders leicht möglich, die Wärmebilanz als Regelgröße zu nutzen. Neben den obigen möglichen Messgliedern bestehen jedoch auch Alternativen wie Wärmekameras, um bei der Bestimmung der Wärmebilanz zu unterstützen.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zelle Seitenwände, einen Boden und eine Abluftführung auf, wobei an oder in zumindest einer der Seitenwände, dem Boden oder der Abluftführung, bevorzugt

an oder in allen Seitenwänden und dem Boden und besonders bevorzugt auch an oder in der Abluftführung angeordnete Thermoelemente als Messglieder zur Bestimmung der Wärmebilanz verwendet werden. Alternativ ist es auch möglich, nur einige der Seitenwände, nur den Boden, nur die Abluftführung oder Mischungen hiervon für die Anordnung von Thermoelementen als Messglieder zu verwenden.

[0027] Bevorzugt wird mindestens ein Wärmetauscher und/oder mindestens eine Abgasstromklappe und/oder eine chemische Zusammensetzung der Schmelze, insbesondere eine AIF₃ Dosierung, und/oder mindestens eine Traverse zur Positionierung mindestens einer Anode in der Zelle als Stellglied zur Einwirkung auf einen Wärmeeintrag und/oder einen Wärmeaustrag verwendet. Durch die obengenannten Elemente ist es möglich, den Wärmeeintrag und/oder Wärmeaustrag in relativ weiten Grenzen zu variieren, wobei der Wärmeeintrag beziehungsweise Wärmeaustrag als Stellgröße bei der Regelung der Wärmebilanz genutzt werden. Grundsätzlich gibt es auch andere Möglichkeiten, den Wärmeeintrag beziehungsweise Wärmeaustrag zu variieren, aber die oben genannten Elemente haben sich als besonders wirkungsvoll im Zusammenhang mit Schmelzflusselektrolysezellen herausgestellt.

[0028] Bevorzugt wird bei einer Veränderung der von der Schmelzflusselektrolyseanlage oder -zelle aufgenommenen Stromstärke, die maßgeblich den Energieund damit auch den Wärmeeintrag definiert, eine entsprechende Anpassung der über die Schmelzflusselektrolysezelle abfallenden Spannung vorgenommen. Dies kann insbesondere durch eine Veränderung des Abstands zwischen der Anode oder mehreren Anoden und der Kathode oder mehreren Kathoden bewirkt werden. Ein Ansteigen des Stroms bringt dabei grundsätzlich mehr Wärme in die Schmelzflusselektrolysezelle, während ein Reduzieren der Spannung, d.h. ein Reduzieren des Abstands zwischen den Elektroden, zu einem grundsätzlich geringeren Wärmeeintrag führt. Bevorzugt wird ferner durch Stellung der Abgasstromklappe oder Wärmetauscher weiter auf den Wärmeaustrag aus der Schmelzflusselektrolysezelle Einfluss genommen, weil die Variation des Wärmeeintrags effektiver möglich ist als diejenige des Wärmeaustrags.

[0029] Mit Vorteil werden auch ein Eintrag von zu schmelzendem Material, insbesondere Aluminiumoxid und Kryolith, und/oder ein Austrag von geschmolzenem Material, insbesondere Aluminium, und/oder eine Änderung einer Schmelzflusselektrolysestromstärke als Störgröße berücksichtigt. Der Eintrag von zu schmelzendem Material verändert nicht nur die Temperatur des Elektrolytbades, sondern auch dessen chemische Zusammensetzung, was Einfluss auf die Wärmebilanz des Betriebs der Schmelzflusselektrolysezelle hat. Ähnliches gilt auch für den Austrag, das heißt die Entnahme von geschmolzenem Material, das vor allem Wärmeenergie aus dem System entnimmt und zum Teil auch dessen chemische Zusammensetzung verändert. Die Schmelzflusselektro-

lysestromstärke ändert den Energieeintrag und damit die zugeführte Wärmemenge. Die Stromstärke kann insbesondere aufgrund variabler im Stromnetz vorhandener Energie und damit vorbei an der Regelung der Schmelzflusselektrolyse selbst, in gewissen Grenzen unkontrolliert, variieren. Durch die Berücksichtigung der Wärmebilanz können derartige Änderungen der Schmelzflusselektrolysestromstärke im Hinblick auf den von ihnen erzielten Effekt berücksichtigt werden, sodass sichergestellt sein kann, dass alle Konsequenzen der variierenden Stromstärken im Hinblick auf die Prozesssicherheit berücksichtigt werden können.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform des Regelungsverfahrens ist eine zweite Regelgröße oder eine zweite Steuergröße ein thermischer Zustand der Zelle und ist eine dritte Regelgröße oder eine dritte Steuergröße ein chemischer Zustand der Zelle. Unter dem thermischen Zustand der Zelle ist im vorliegenden Zusammenhang insbesondere die Temperatur des Elektrolyten als maßgebliche Größe zu verstehen. Natürlich tragen auch andere Elemente der Zelle zu deren thermischem Zustand bei. Der kritischste Teil der Zelle ist jedoch der Elektrolyt, weil dessen Temperatur auf jeden Fall oberhalb seiner Erstarrungstemperatur gehalten werden muss, um die Schmelzflusselektrolyseanlage funktionsfähig zu halten. Der chemische Zustand der Zelle ist deswegen auch maßgeblich durch die Erstarrungstemperatur des Elektrolyten bestimmt, die insbesondere vom "AIF₃-Überschuss" abhängt.

[0031] Eine erfindungsgemäße Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, mit einer Schmelzflusselektrolysezelle ist dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzflusselektrolyseanlage eine Regelungsvorrichtung aufweist, die zur Ausführung eines der oben beschriebenen Regelungsverfahren ausgebildet ist.

[0032] Bevorzugt umfasst die Schmelzflusselektrolyseanlage ein Thermoelement und/oder eine Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder, sofern bevorzugt ein Wärmetauscher zur Beeinflussung eines Wärmeeintrags oder Wärmeaustrags mittels eines Wärmetransportfluids an zumindest einer Außenfläche der Schmelzflusselektrolysezelle umfasst ist, eine Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms des Wärmetransportfluids in dem Wärmetauscher an der Schmelzflusselektrolysezelle. Wie oben beschrieben wurde, eignen sich diese Elemente besonders gut dazu, als Messglied bei der erfindungsgemäßen Regelung genutzt zu werden, weil sie aussagekräftige Informationen zur Bestimmung der Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle bereitstellen und die Regelung daher besonders leicht umsetzten lassen.

[0033] Die Schmelzflusselektrolysezelle einer bevorzugten Schmelzflusselektrolyseanlage weist Seitenwände, einen Boden und eine Abluftführung auf, wobei an oder in zumindest einer der Seitenwände, dem Boden oder der Abluftführung, bevorzugt an oder in allen Sei-

tenwänden und dem Boden und besonders bevorzugt auch an oder in der Abluftführung Thermoelemente angeordnet sind. Dies ermöglicht es besonders gut, die Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle zu bestimmen und eignet sich daher besonders gut zum Einsatz im erfindungsgemäßen Zusammenhang.

[0034] Mit Vorteil umfasst die Schmelzflusselektrolyseanlage einen Wärmetauscher zur Beeinflussung eines Wärmeeintrags oder Wärmeaustrags mittels eines Wärmetransportfluids an zumindest einer Außenfläche der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder eine einstellbare Abgasstromklappe zur Beeinflussung eines Volumenstroms eines Abgases von der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder eine Vorrichtung zur Veränderung einer chemischen Zusammensetzung der Schmelze, insbesondere zur Veränderung einer Dosierung von AIF3 in der Schmelze, und/oder eine Traverse zur Positionierung einer Anode in der Schmelzflusselektrolysezelle. Durch die genannten Elemente, die sich als Stellglieder im regelungstechnischen Sinne einsetzen lassen, können Wärmeverlust und Wärmeeintrag in weiten Grenzen auf effiziente Art und Weise eingestellt und variiert werden, um die Wärmebilanz bestmöglich und effizient an ihren Sollwert anzupassen. Grundsätzlich gibt es auch andere Möglichkeiten, auf die Wärmebilanz Einfluss zu nehmen, die jedoch weniger effektiv und daher ineffizient funktionieren.

[0035] Ferner umfasst eine bevorzugte Schmelzflusselektrolyseanlage eine Vorrichtung zur Bestimmung einer Masse von in die Schmelzflusselektrolysezelle eingebrachtem, zu schmelzendem Material, insbesondere Aluminiumoxid und Kryolith, und/oder eine Vorrichtung zur Bestimmung einer Masse von aus der Schmelzflusselektrolysezelle entnommenem, geschmolzenem Material, insbesondere Aluminium. Das in die Zelle eingebrachte und aus der Zelle entnommene Material verändert nicht nur die Wärmebilanz, indem Wärme aus dem System Schmelzflusselektrolysezelle entnommen oder in es hineingebracht wird, sondern ändert zum Teil auch die chemische Zusammensetzung des Inhaltes der Schmelzflusselektrolysezelle, was insbesondere Einfluss auf die Erstarrungstemperatur des Elektrolyten hat und bei der Regelung der Wärmebilanz daher berücksichtigt werden sollte. Hierzu ist anzumerken, dass auch die Änderung der Temperatur des in der Zelle befindlichen Materials wegen der hierdurch hervorgerufenen Änderung der Dicke der Randkruste auf die chemische Zusammensetzung der Schmelze Einfluss nimmt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem weiteren Abschmelzen der Kruste und damit einer Verringerung des Anteils an AIF3 in der Schmelze. Da dieser zuletzt genannte Prozess eine gewisse Trägheit und Pendelbewegung aufweist, war die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung kurz nach einer Variierung der der Zelle zugeführten Stromstärke fehlerbehaftet. Durch die erfindungsgemäße Regelung können diese Fehler ausgeglichen und Fehlinterpretationen vermieden werden.

[0036] Erfindungsgemäß wird das oben beschriebene

40

Regelungsverfahren oder eine oben beschriebene Schmelzflusselektrolyseanlage, sofern die Schmelzflusselektrolyseanlage an ein Stromnetz angeschlossen ist, um mit elektrischer Energie für die Schmelzflusselektrolyse versorgt zu werden, mit anderen Worten wobei ein für den Betrieb der Zelle genutzter Strom aus dem Stromnetz zugeführt wird, zum Ausgleichen von Schwankungen einer Einspeisung von Energie in das Stromnetz verwendet. Solche Schwankungen führen zu einem Ungleichgewicht zwischen Einspeisung und Verbrauch, was binnen kürzester Zeit Frequenzabweichungen und/oder Spannungsabweichungen im Netz zur Folge hat, die den stabilen Betrieb des Netzes gefährden und daher zur Vermeidung von Netzzusammenbrüchen ("Blackout") unverzüglich korrigiert werden müssen. Dadurch, dass die erfindungsgemäße Schmelzflusselektrolyseanlage beziehungsweise das Regelungsverfahren zum Betrieb der Schmelzflusselektrolyseanlage so ausgebildet sind, dass ein Betrieb der Schmelzflusselektrolyseanlage innerhalb der Systemgrenzen mit unterschiedlichen Abnahmeleistungen möglich ist, kann das Schmelzflusselektrolyseverfahren sehr gut als Puffer zum Ausgleich dieser Leistungsbilanz-Ungleichgewichte und damit zur Netzstabilisierung verwendet werden.

[0037] Dies ist von besonderem Vorteil, wenn die eingespeiste Energie von einer volatilen Stromquelle, insbesondere einer Windkraftanlage oder einer Solaranlage stammt. Denn durch die erfindungsgemäße Verwendung kann die Netzstabilität auch bei einem relative großen Anteil volatiler Stromquellen an der Einspeisung von Energie in das Stromnetz in vertretbaren Grenzen sichergestellt werden, ohne noch höhere Kosten für die Netzstabilität zu erzeugen. Dies ermöglicht es praktisch erst, einen großen Anteil von volatilen Stromquellen und damit das volle Potenzial regenerativer Energiequellen in Industrieländern zu nutzen.

[0038] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche.

KURZE FIGURENBESCHREIBUNG

[0039]

Figur 1 zeigt ein Diagramm einer bevorzugten Prozessführung mittels geschlossener Echtzeitwärmebilanzregelung.

Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung einer bevorzugten Schmelzflusselektrolysezelle.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0040] Figur 1 zeigt ein Diagramm einer bevorzugten Prozessführung mittels geschlossener Echtzeitwärmebilanzregelung. Als Führungsgröße w(t) wird die Wärmebilanz angesetzt. Eine Regelabweichung e(t) der Wärmebilanz, das heißt eine Abweichung der Wärmebilanz

vom Sollwert, wird durch einen Regler auf Grundlage einer Wärmebilanzrückführung $y_m(t)$ ausgeglichen. Der Regler ermittelt durch den Vergleich zwischen Führungsgröße w(t) und Rückführung $y_m(t)$ eine Abweichung der ermittelten Wärmebilanz y(t) von der Führungsgröße w(t) und ermittelt entsprechende Gegenmaßnahmen, um die Regelgröße an die Führungsgröße anzupassen.

[0041] Als allgemeine Stellgröße u(t) werden der Wärmeverlust beziehungsweise Wärmeeintrag angesehen. Um die allgemeine Stellgröße u(t) einzustellen, kann der Regler beispielsweise Einfluss auf einen Wärmetauscher, auf Abgasstromklappen, die Badchemie und die Spannung im Innern der Schmelzflusselektrolysezelle nehmen. Die konkrete Stellgröße u_S(t), die vom Regler beeinflusst werden kann, kann beispielsweise die Klappenposition von in einer Abgasführung vorhandenen Abgasstromklappen, eine Dosierung von AIF3 im Elektrolytbad, einen Strömungsgeschwindigkeit von Wärmetransportfluid im Wärmetauscher oder eine Traversenposition, d.h. eine relative Position einer oder mehrerer Anoden in der Schmelzflusselektrolysezelle, sein, über welche der Abstand zwischen der Anode/den Anoden an der Traverse und dem als Katode fungierenden Aluminiumsee in einer Aluminiumelektrolysezelle oder allgemein einer Kathode eingestellt werden kann. Bei der Regelstrecke handelt es sich also um die Schmelzflusselektrolysezelle mit ihren Bestandteilen wie gegebenenfalls dem Wärmetauscher, der Abgasstromführung, der Traverse, Gebläse, Klappen etc.

[0042] Hierdurch können also auch als Störgröße d(t) anzusehende äußere Einwirkungen, insbesondere eine Stromstärkeänderung aufgrund von Netzschwankungen, operationelle Eingriffe an der Schmelzflusselektrolysezelle oder eine variierende Produktionseffizienz bei der Herstellung von Aluminium, berücksichtigt werden. Da diese Störgrößen Einfluss auf die Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle haben, können sie auf die erfindungsgemäße Weise weggeregelt werden.

[0043] Die Wärmebilanz kann beispielsweise durch Thermoelemente zur Messung der Temperaturen an den Seitenwänden, dem Boden und der Abluftführung sowie durch Elemente zur Bestimmung eines Volumenstroms sowohl der Abluft als auch eines möglicherweise durch einen Wärmetauscher fließenden Wärmetransportfluids im Zusammenhang mit einer Auswertungseinheit bestimmt werden. Die durch diese Messglieder gemessenen und ausgewerteten Daten werden dem Regler zugeführt, um die entsprechenden Stellglieder passend einzustellen.

[0044] Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die Wärme in der Schmelzflusselektrolysezelle hauptsächlich im Bereich des Anoden-Katodenabstandes erzeugt wird. Eine Verringerung des Abstands bei Stromstärkeerhöhung und eine Vergrößerung des Abstands bei Stromstärkeverringerung stellt eine erste Maßnahme zur Regelung der Wärmebilanz dar. Hierdurch wird der Ohm'sche Widerstand der Schmelzflusselektrolysezelle variiert, was in gewissen Grenzen, die insbesondere

durch einen Mindestabstand zwischen Anode und Aluminiumsee sowie ein energieeffizientes Verfahren bestimmt sind, möglich ist. Zusätzlich ist es möglich, über optionale Wärmetauscher beispielsweise an den Seitenwänden der Schmelzflusselektrolysezelle Wärme von der Schmelzflusselektrolysezelle abzuführen und ihr zuzuführen, falls die vom Stromnetz zur Verfügung gestellte Energie ein Aufrechterhalten des Schmelzflusselektrolyseprozesses ansonsten nicht ermöglichen sollte. Weiter kann ein Abgasstrom variiert und auf diese Weise ebenfalls die Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle beeinflusst werden. Ein Erhöhen des Abgasstromes vergrößert einen Wärmeaustrag während eine Reduzierung des Abgasstromes wie eine Isolierung wirkt.

[0045] Auf diese Weise ist es möglich, eine Schmelz-flusselektrolyseanlage, insbesondere eine Aluminiume-lektrolyseanlage, ohne die Anforderung einer konstanten, aus dem Stromnetz zur Verfügung gestellten Stromstärke wirtschaftlich lohnend zu betreiben.

[0046] Figur 2 zeigt in einer schematischen Ansicht eine Schmelzflusselektrolyseanlage mit einer Schmelzflusselektrolysezelle 30. Die Schmelzflusselektrolysezelle 30 wird seitlich durch Zellenwände 32 begrenzt und weist darüber hinaus einen Zellenboden 34 auf, der gleichzeitig als Kathode für das Schmelzflusselektrolyseverfahren im Innern der Zelle 30 fungiert. Im Innern der Zelle 30 befindet sich eine von oben in die Zelle 30 hineinragende Anode 36 und die Schmelze 38, 35.1, die u. a. Kryolith und geschmolzenes Aluminium aufweist. Unmittelbar an den Zellenwänden 32 der Schmelzflusselektrolysezelle 30 ist in der in Figur 2 gezeigten Ausführungsform ein Wärmetauscher 39 angeordnet, durch den ein Fluid, wie z. B. Luft, CO2, Stickstoff oder eine Flüssigkeit geleitet wird. Der Wärmetauscher 39 ist dabei besonders bevorzugt über ein Leitungssystem 31 mit einem Wärmespeicher 33 verbunden, der beispielsweise durch einen konventionellen oder auch einen Latenzwärmespeicher gebildet sein kann.

[0047] Im Fall einer hohen Leistungsaufnahme der Schmelzflusselektrolysezelle 30 wird im Innern der Zelle durch die Elektrolyse eine große Menge Wärmeenergie freigesetzt, die von der Zelle über ihre Seitenwände 32 und den Zellenboden 34 sowie über Abgase nach oben abgegeben wird. Die gewünschte abgegebene Wärme wird dabei so bemessen, dass an der Innenseite der Zellenwände 32 Krusten (Borde) 35.2 der erstarrten Schmelze 35.1 als Schutzschicht gebildet werden. Die Krusten 35.2 variieren lediglich in ihrer Dicke in Abhängigkeit von der Wärmebilanz der Schmelzflusselektrolysezelle.

[0048] Sofern es nötig werden sollte, dass aufgrund einer zu geringen elektrischen Leistungsaufnahme durch die Schmelzflusselektrolysezelle Wärme von außen zugeführt oder mit anderen Worten die Menge aus der Zelle abgeführter Wärme reduziert werden muss, um die Krusten 35.2 nicht zu groß werden zu lassen, kann Wärme aus dem Wärmespeicher 33 durch das Leitungssystem 31 zum Wärmetauscher 39 geleitet werden. Dadurch

kann das Innere der Schmelzflusselektrolysezelle über die Zellenwände 32 effektiv beheizt werden, indem weniger Wärme nach außen abgestrahlt wird, weil der Temperaturunterschied zwischen dem Innern der Zelle und der Außenseite der Zellenwände 32 verringert wird, und dadurch das Erstarren der Schmelze gehemmt wird. Derselbe Effekt wird über eine Variation der nach oben abgesaugten oder zurückgehaltenen Abgase erzielt.

[0049] Eine Regelungseinrichtung 37 ist dazu ausgestaltet, die Zelle der Schmelzflusselektrolyseanlage derart zu betreiben, dass ihre Wärmebilanz geregelt wird, wie oben beschrieben wurde. Hierfür umfasst die Schmelzflusselektrolysezelle eine Vielzahl von (nicht gezeigten) Thermoelementen in ihren Seitenwänden, dem Boden und auch im Bereich ihrer sich oben an die Schmelzflusselektrolysezelle anschließenden Abluftführung. Die von diese Thermoelementen erfassten Messergebnisse werden der Regelungseinrichtung 37 zugeführt und dort zur Regelung des Betriebs der Schmelzflusselektrolysezelle ausgewertet.

[0050] Durch den Betrieb einer solchen Schmelzflusselektrolyseanlage kann neben der Erzeugung von beispielsweise Aluminium auch noch das Stromnetz trotz Einspeisung volatiler Energiequellen stabil gehalten werden, ohne auf spezielle (derzeit nicht in ausreichendem Umfang verfügbarer) Speicher und dergleichen zurückgreifen zu müssen.

30 Patentansprüche

35

40

45

50

- Regelungsverfahren zum Betreiben einer Zelle einer Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium,
 - wobei eine erste Regelgröße eine Wärmebilanz der Zelle ist.
- 2. Regelungsverfahren nach Anspruch 1, wobei ein Thermoelement und/oder eine Vorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der Zelle und/oder eine Vorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms eines Wärmetransportfluids in einem Wärmetauscher an der Zelle als ein Messglied zur Bestimmung der ersten Regelgröße verwendet wird oder werden.
- Regelungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zelle Seitenwände, einen Boden und eine Abluftführung aufweist,
 - wobei an oder in zumindest einer der Seitenwände, dem Boden oder der Abluftführung, bevorzugt an oder in allen Seitenwänden und dem Boden und besonders bevorzugt auch an oder in der Abluftführung angeordnete Thermoelemente als Messglieder zur Bestimmung der ersten Regelgröße verwendet werden.
- 4. Regelungsverfahren nach einem der vorhergehen-

30

35

40

45

den Ansprüche, wobei mindestens ein Wärmetauscher und/oder mindestens eine Abgasstromklappe und/oder eine chemische Zusammensetzung der Schmelze, insbesondere eine AlF3-Dosierung, und/oder mindestens eine Traverse zur Positionierung mindestens einer Anode in der Zelle als Stellglied zur Einwirkung auf einen Wärmeeintrag und/oder einen Wärmeaustrag verwendet werden.

- 5. Regelungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Eintrag von zu schmelzendem Material, insbesondere Aluminiumoxid und Kryolith, und/oder ein Austrag von geschmolzenem Material, insbesondere Aluminium, und/oder eine Änderung einer Elektrolyse-Stromstärke als Störgröße berücksichtigt wird oder werden.
- 6. Regelungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine zweite Steuergröße oder eine zweite Regelgröße ein thermischer Zustand der Zelle ist, wobei eine dritte Steuergröße oder eine dritte Regelgröße ein chemischer Zustand der Zelle ist.
- Regelungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein für einen Betrieb der Zelle genutzter Strom aus einem Stromnetz zugeführt
- 8. Schmelzflusselektrolyseanlage, insbesondere zur Herstellung von Aluminium, mit einer Schmelzflusselektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzflusselektrolysezelle, dass die Schmelzflusselektrolysezellektrolyse

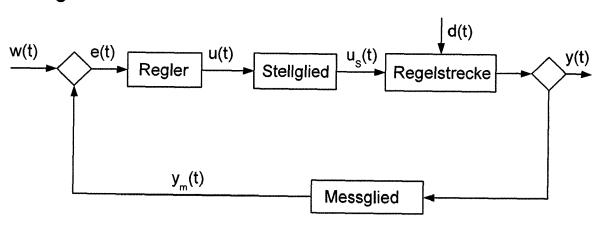
elektrolyseanlage eine Regelungsvorrichtung aufweist, die zur Ausführung eines Regelungsverfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgebildet ist.

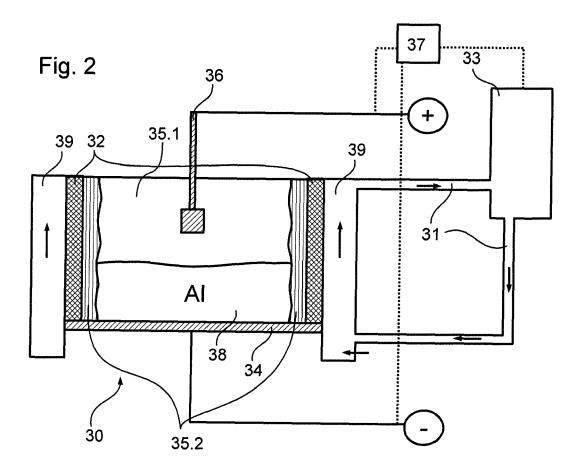
- 9. Schmelzflusselektrolyseanlage nach Anspruch 8, insbesondere umfassend einen Wärmetauscher zur Beeinflussung eines Wärmeeintrags oder Wärmeaustrags mittels eines Wärmetransportfluids an zumindest einer Außenfläche der Schmelzflusselektrolysezelle, wobei die Schmelzflusselektrolysezelle ein Thermoelement und/oder eine Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der
 - element und/oder eine Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms einer Abluft von der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder eine Messvorrichtung zur Bestimmung eines Volumenstroms des Wärmetransportfluids in dem Wärmetauscher an der Schmelzflusselektrolysezelle aufweist.
- Schmelzflusselektrolyseanlage nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Schmelzflusselektrolysezelle Seitenwände, einen Boden und eine Abluftführung aufweist,

wobei an oder in zumindest einer der Seitenwände, dem Boden oder der Abluftführung, bevorzugt an oder in allen Seitenwänden und dem Boden und besonders bevorzugt auch an oder in der Abluftführung Thermoelemente angeordnet sind.

- 11. Schmelzflusselektrolyseanlage nach einem der Ansprüche 8 bis 10, umfassend einen Wärmetauscher zur Beeinflussung eines Wärmeeintrags oder Wärmeaustrags mittels eines Wärmetransportfluids an zumindest einer Außenfläche der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder eine einstellbare Abgasstromklappe zur Beeinflussung eines Volumenstroms eines Abgases von der Schmelzflusselektrolysezelle und/oder eine Vorrichtung zur Veränderung einer chemischen 15 Zusammensetzung der Schmelze, insbesondere zur Veränderung einer Dosierung von AlF3 in der Schmelze, und/oder eine Traverse zur Positionierung einer Anode in der Schmelzflusselektrolysezelle.
 - 12. Schmelzflusselektrolyseanlage nach einem der Ansprüche 8 bis 11, umfassend eine Vorrichtung zur Bestimmung einer Masse von in die Schmelzflusselektrolysezelle eingebrachtem, zu schmelzendem Material, insbesondere Aluminiumoxid und Kryolith, und/oder eine Vorrichtung zur Bestimmung einer Masse von aus der Schmelzflusselektrolysezelle entnommenem, geschmolzenem Material, insbesondere Aluminium.
 - 13. Schmelzflusselektrolyseanlage nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei die Schmelzflusselektrolyseanlage an ein Stromnetz angeschlossen ist, um mit elektrischer Energie für die Schmelzflusselektrolyse versorgt zu werden.
 - 14. Verwendung eines Regelungsverfahrens nach Anspruch 7 oder einer Schmelzflusselektrolyseanlage nach Anspruch 13 zum Ausgleichen von Schwankungen einer Einspeisung von Energie in das Stromnetz.
 - **15.** Verwendung nach Anspruch 14, wobei die eingespeiste Energie von einer volatilen Stromquelle, insbesondere einer Windkraftanlage und/oder einer Solaranlage, stammt.

Fig. 1







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 16 17 7980

	EINSCHLÄGIGE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgebliche	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
X	DE 26 15 652 A1 (NO 21. Oktober 1976 (1	.976-10-21) ´	1-13	INV. C25C3/20	
Υ	* Seite 5 - Seite 8	s; Anspruch 1 ^	14,15	C25C7/00	
X Y	GB 2 076 428 A (CAF 2. Dezember 1981 (1		1-4, 7-11,13 14,15		
'	•		14,15		
Х	CH 648 871 A5 (ALUS 15. April 1985 (198 * Ansprüche 1-3 *		1,4,7,8, 11,13-15		
Υ	[DE]; EISMA DAVID	TRIMET ALUMINIUM AG DE]; HAUCK HERIBERT nuar 2013 (2013-01-10)	14,15		
Α	US 2008/020265 A1 (24. Januar 2008 (20 * Absätze [0037] -	 LIU XINGHUA [US] ET AL) 108-01-24) [0040], [0060] *	1-13		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC	
				C25C	
			1		
Der vo		rde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	11	Prüfer	
	München	5. Januar 2017		merstein, G	
X : von Y : von ande	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg pelogische Hilbetergut	E: älteres Patentdol tet nach dem Anmel ı mit einer D: in der Anmeldun ı orie L: aus anderen Grü	kument, das jedoc dedatum veröffen g angeführtes Dol nden angeführtes	tlicht worden ist kument Dokument	
A : tech	inologischer Hintergrund itschriftliche Offenbarung			, übereinstimmendes	

EP 3 266 904 A1

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 16 17 7980

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.

05-01-2017

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
D	E 2615652	A1	21-10-1976	DE FR JP NO US	2615652 2307059 S51126314 751256 4045309	A1 A A	21-10-1976 05-11-1976 04-11-1976 12-10-1976 30-08-1977	
G	B 2076428	Α	02-12-1981	KEI	NE			
, c	Н 648871	A5	15-04-1985	KEI	NE			
W	0 2013004689	A2	10-01-2013	DE WO	102011078656 2013004689		10-01-2013 10-01-2013	
U	S 2008020265	A1	24-01-2008	US US WO	2008017504 2008020265 2008014042	A1	24-01-2008 24-01-2008 31-01-2008	
EPO FORM P0461								

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

EP 3 266 904 A1

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

• DE 102011078656 A1 [0008] [0009]