

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119228

Int. Cl. C 22 d 3/12 Kl. 40c-3/12

Patentsøknad nr. 1769/69 Inngitt 28.IV 1969

Løpedag 19.XI 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 13.IV 1970

Prioritet begjært fra: 21.XI-63 USA,
nr. 325.228

The British Aluminium Company, Limited,
Norfolk House, St. James's Square, London, S.W.1, England.

Oppfinnere: Robert Albert Lewis, 10291 Rolly Road, Los Altos,
Calif. og Richard Duane Hildebrandt, 10481
Oakville Avenue, Cupertino, Calif., USA.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Elektrolytisk celle for fremstilling av aluminium.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrolytisk celle for fremstilling av aluminium omfattende en eller flere katoder av den type som er angitt i norsk patent nr. 117.661. Den benyttede katodes overflate er således beregnet på å komme i kontakt med smeltet elektrolytt og smeltet aluminium og består helt eller delvis av et tungtsmeltelig hardt stoff med en katodisk ekspansjon på mindre enn 3%, hvor det tungtsmeltelige harde stoff er en blanding av minst 5% karbon og minst ett karbid, borid, silicid eller nitrid av minst ett av elementene titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal, idet katoden utgjør en del av cellebunnen og er fuktbar med smeltet aluminium.

Den elektrolytiske celle som vanligvis er i kommersiell

119228

bruk idag for fremstilling av aluminium er av den klassiske Hall-Heroult konstruksjon og anvender karbonanoder og en i det vesentlige flat karbonforet bunn, som virker som en del av det katodiske system. En elektrolytt anvendes ved fremstilling av aluminium ved elektrolytisk reduksjon av aluminiumoksyd, hvilken består primært av smeltet kryolitt med oppløst aluminiumoksyd, og som kan inneholde andre stoffer slik som flusspat. Smeltet aluminium som oppstår fra reduksjon av aluminiumoksyd akkumuleres som en smeltet metallsump over den karbonforede bunn og virker som flytende metallkatode. Karbonanodene strekker seg inn i cellen ovenfor og kommer i kontakt med elektrolytten. Strømførende skinner, vanligvis av stål, er innlagt i den karbonforede bunn og fullstendiggjør forbindelsen med det katodiske system.

Elektromagnetiske virkninger og badsirkulasjon gjør at den flytende metallkatode varierer i tykkelse og begrenser nødvendigvis reduksjonen av den interpolare avstand, dvs. avstanden mellom anode og katode. Da elektrisk kraft går tapt til elektrolytten mellom anoden og katoden, vil begrensninger i avstanden mellom anode og katode også begrense oppnåelse av maksimumskraft-utnyttelse og begrense muligheten for å forbedre den elektrolytiske celledrift.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en elektrolytisk celle for fremstilling av aluminium omfattende en eller flere katoder av den typen som er angitt i norsk patent nr. 117.661

kjennetegnet ved at katodens overflate er drenert ved at den er skråttstilt i forhold til horisontalplanet eller ved at den er forsynt med kanaler, passasjer eller fordypninger eller ved at den er gjort porøs, hvorved oppsamling av smeltet metall i form av en sump på overflaten av katoden hindres.

Ifølge et ytterligere kjennetegn ved oppfinnelsen er avstanden mellom anoden og overflaten som kommer i kontakt med de smeltede bestanddeler mindre enn 25 mm.

Den i det vesentlige flate karbonforede bunn i en konvensjonell celle kan erstattes med minst en drenert katodisk struktur som er fuktbar med smeltet aluminium. Den øvre del av overflaten som kommer i kontakt med smeltede bestanddeler omfattes av det ovenfor nevnte katodemateriale som har god elektrisk ledningsevne, god dimensjonsstabilitet under katodiske betingelser i den elektrolytiske celle og er som nevnt fuktbar med smeltet aluminium. Dimensjonsstabiliteten er beskrevet av en maksimal katodisk ekspansjon og det sammensatte katodemateriale som benyttes i cellen har en katodisk ekspansjon på

mindre enn 3% og fortrinnsvis mindre enn 1.5%. Materialer som har for høy katodisk ekspansjon, f.eks. over ca. 3%, har ikke den nødvendige stabilitet som skal til for elektrolytiske celler som drives ved kort interpolar avstand.

Den katodiske ekspansjon som det refereres til her er et mål som bestemmes ved hjelp av følgende metode:

Prøver av materialer som skal undersøkes tilberedes som sylindere med en diameter fra 25 - 50 mm og fra 75 - 150 mm lengde, ved pressing. Den anvendte presskraft for fremstilling av prøvene anvendes parallelt med prøvenes lengdeakse. Prøvene oppvarmes gradvis til $985^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}$ og neddyppes under en inert atmosfære i en kjent dybde i en elektrolytt som også holdes ved denne temperatur under prøven. Med prøven som katode sendes likestrøm gjennom denne i en størrelsesorden på 96 ampere per dm^2 , neddyppes sideoverflateareal for prøven i 2 timer. Etter elektrolyseperioden renses prøven umiddelbart for vedhengende bad på sideflatene. Prosent økning i gjennomsnittsdiameter angis som prosent katodisk ekspansjon for materialet. Elektrolytten som ble anvendt under prøven har følgende sammensetning: natriumkryolitt 62.5%, kaliumfluorid 5.7%, natriumfluorid 25.2%, og aluminiumoksyd 6.6%. Det skal anvendes tilstrekkelig elektrolytt, således at aluminiumoksydinnholdet ikke faller under 3% under prøven. Den katodiske ekspansjon målt ved denne undersøkelse på enkelte prøver kan variere innen $\pm 10\%$ av den gjennomsnittlige katodeekspansjon som er bestemt fra prøvene for forskjellige undersøkelser av samme materiale.

Som anvendt her defineres uttrykket "tungtsmeltelig hardt stoff" som et materiale som: (1) er fuktbart med smeltet aluminium under elektrolytisk celledriftsbetingelser, (2) har lav oppløselighet i smeltet aluminium og smeltet kryolitt, (3) har minst moderat god elektrisk ledningsevne og (4) er i det vesentlige dimensjonsstabil i en katodisk konstruksjon i en elektrolytisk celle. De foretrukne tungtsmeltelige harde stoffer som anvendes i katodematerialet i foreliggende elektrolytiske celle omfatter borider og karbider av titan og zirkonium og blandinger av disse.

Kommersielt tilgjengelige tungtsmeltelige harde stoffer inneholder ofte opp til $1/2\%$ karbon som forurensninger. På dette område betraktes dette som rent tungtsmeltelig hardt stoff. Et betydelig bidrag for bruk i foreliggende cellekonstruksjon er at mengden av tungtsmeltelig hardt stoff i en katodisk konstruksjon kan reduseres praktisk talt uten å ofre det tungtsmeltelige harde stoffs funksjon.

Dessuten byr karbonbestanddelen på mange fordeler. F.eks. øker nærværet av karbon i katodeblandingen styrken på den totale katodiske konstruksjon og forbedrer i mange henseende den elektriske karakteristik.

I en elektrolytisk celle ifølge foreliggende oppfinnelse med drenert og fuktet katode er dimensjonsstabilitet for katodekonstruksjonen vesentlig og avgjørende for en heldig drift. Elektrolytiske celler med drenerte og fuktede katoder representerer teoretisk en stor forbedring like overfor de vanlige celler. Ved å drenere katodeoverflaten således at det bare blir tilbake en tynn film av smeltet aluminium i kontakt med katoden og virker som en del av den elektriske krets, er det mulig å anvende meget kort katodeavstand samtidig som det opprettholdes høy strömeffekt. Krafttap kan reduseres ved å nedsette elektrisk motstand i cellen. Elektrisk motstand kan reduseres uten å ofre strömeffekt ved å redusere den interpolare avstand og derved senke spenningstap på grunn av elektrolyttmotstand (da mindre elektrolytt befinner seg mellom anoden og katoden). Aluminium som fremstilles i den drenerte og fuktede katodecelle ved hjelp av elektrolyse av aluminiumoksyd, dreneres fra katodeoverflaten således at bare en tynn, i det vesentlige ensartet film av smeltet metall blir tilbake på denne, da overflaten er fuktbar av det smeltede aluminium, dvs. smeltet aluminium kleber som en væske til den faste overflate. Smeltet aluminium drenert fra katodeoverflaten oppsamles i en sump eller brønn i et smeltet metall-oppsamlingsområde anbragt således at den smeltede metallsump ikke er en vesentlig del av det elektriske system, dvs. den smeltede metallsump er ikke vesentlig for å lede katodeström fra cellen, og brönnen kan periodisk tappes tørr for aluminium, om ønskes, uten uheldig innvirkning på celledriften.

For å oppnå maksimum resultat av forbedringene som er tilgjengelige i drenerte og fuktede katodeceller, er det nødvendig at slike celler kan drives med forholdsvis kort anode-katodeavstand, således at driftsspenning og kraft kan reduseres. En stor vanskelighet ved drift med korte interpolare avstander er imidlertid vanlige katodekonstruksjonsmaterialers ustabilitet under celledriftsbetingelser. Et annet krav i tillegg til dimensjonsstabiliteten for å muliggjøre kort interpolare avstand, er at katodeoverflaten må være fuktbar med smeltet aluminium under celledriften. Hvis katodeoverflaten ikke er fuktet av smeltet aluminium forblir metall fremstilt ved elektrolysen av aluminiumoksyd i form av små dråper eller kuler som har høyt over-

flateareal. De fine dråper er sterkt reaktive og da aluminiumoksyd-reduksjonen er reversibel, vil de sterkt reaktive dråper reagere tilbake med elektrolytt- og/eller anode-gasser. Følgelig vil effekten av den elektrolytiske drift i en drenert katodecelle med en ikke fuktbar katodeoverflate være så lav at den ville gjøre prosessen upraktisk. Vanlige celler, hvor det anvendes karbonkatode, som ikke er fuktet av smeltet aluminium under celledriftsbetingelsene, kan drives riktig bare ved å holde en stor smeltet metallsump i kontakt med karbonoverflaten, således at dråper av smeltet metall kan oppsamles i sumpen eller lag som har betydelig mindre overflateareal enn dråpene, og som har et tilstrekkelig lavt potensial for tilbakereaksjon. Som antydnet ovenfor utelukker imidlertid opprettholdelse av forholdsvis tynt smeltet metall-lag i vanlige celler bruken av kort interpolar avstand på grunn av variasjonen i tykkelse i den flytende metallkatode, hvilket fremkalles ved elektromagnetiske og andre virkninger, og ved at den er uegnet til å opprettholde en bestemt liten anode-katodeavstand uten risiko for kortslutning med overslag.

Den drenerte og fuktete katodecelle ifølge foreliggende oppfinnelse unngår de ovennevnte vanskeligheter ved at det skaffes en katodekonstruksjon som både er riktig dimensjonsstabil og som er fuktbar av smeltet aluminium under celledriften. Da katodeoverflaten i den elektrolytiske celle er fuktet av smeltet aluminium, kan høy strömeffekt opprettholdes med kort interpolar avstand, da aluminium avsettes som en smeltet metallfilm på katoden og renner ned i en oppsamlingssone. Ved foreliggende oppfinnelse oppnås høy strömeffekt mens det anvendes interpolare avstander, som er betydelig mindre enn det hittil har vært mulig i aluminiumoksydreduksjonsceller. F.eks. hvor vanlige karbonbunnceller av Hall-Heroult-typen typisk anvender anode-katodeavstand på 37 - 62 mm, kan elektrolytiske celler ifølge foreliggende oppfinnelse drives med interpolare avstander på 12 - 25 mm eller mindre, og fremdeles opprettholde strömeffekter på 80 til 85% eller høyere. På dette område antas det vanligvis at høy strömeffekt, dvs. over 80% bare kan oppnås ved öket anode-katodeavstand. Evnen for den elektrolytiske celle ifølge foreliggende oppfinnelse til å skaffe høy strömeffekt ved liten anode-katodeavstand er en avgjort indikasjon på oppfinnelsens verdi.

En fremgangsmåte til drenering av katodeoverflaten således at det bare etterlates en vesentlig tynn film, er å la katodestrukturen skråne, slik at det smeltede aluminium som fremstilles kan renne av katodeoverflaten på en bestemt måte. Naturligvis kan det an-

vendes annen teknikk for drenering av katodeoverflaten, innenfor rammen av oppfinnelsen. F.eks. kan katoden dreneres også ved å skaffe en porøs katodekonstruksjon, hvori smeltet metall kan passere gjennom porene til en oppsamlingssone. På lignende måte kan det anvendes en horisontal katodeoverflate utstyrt med skrånende kanaler, passasjer, riller etc., som tillater smeltet aluminium å strömmе på en bestemt måte. Den anordning som for öyeblikket foretrekkes omfatter skrånende katodeoverflater for drenering, og et eksempel vil i det fölgende angis på denne for öyeblikket foretrukne utförelse. Det skal imidlertid forstås at det kan anvendes en hvilken som helst anordning som skaffer drenering for smeltet aluminium på katodeoverflaten, hvor det også i kombinasjon anvendes minst en smeltet bestanddel som kommer i kontakt med overflaten.

Vanlige celler kan lett modifiseres i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse ved å anordne sokler på cellebunnen under anodene, hvilke sokler har skrånende övre overflater omfattende katodeblandingen og hvor anoden er anbragt med hensyn til den skrånende katodeoverflate. Den benyttede katodeblanding kan om önsket bare anvendes som övre overflate på sokkelen eller hele sokkelen kan utformes av katodematerialet. Blandingen kan være forbrent för anvendelsen i cellen eller kan brennes in situ i stilling. Former sammensatt av katodeblandingen kan fremstilles separat og settes sammen i cellen for å skaffe en drenert katodeoverflate som beskrevet i det foregående. Katodematerialet kan stemples på plass i cellebunnen på en måte i likhet med den som nå anvendes i vanlige karbonbunnforede celler eller det kan anvendes ferdiglagede former. På lignende måte kan det anvendes monolitiske eller blokkformede katodekonstruksjoner for å fremstille en elektrolytisk celle ifölge foreliggende oppfinnelse.

I det fölgende beskrives et eksempel på en elektrolytisk celle som illustrerer en utförelse av foreliggende oppfinnelse, idet det henvises til tegningen som er et oppriss delvis i snitt.

Den elektrolytiske celle 10 ifölge eksemplet omfatter et ytre skall 18 som avgrenser en beholder. Skallet 18 er isolert för å bevare varme. Skallet kan være isolert på en hvilken som helst egnet måte, som f.eks. med en aluminiumoksydforing 22, og en ekstra foring 24 av tungtsmeltelig sten. Det kan anvendes en karbonbunn 26 som om önskes kan være i likhet med karbonforingen i bruk i vanlige celler. Bunnen i cellen er imidlertid konstruert således at det skaffes en drenert katodeoverflate. Med den viste utförelse oppnås det drenering ved skråning av katodeoverflaten, således at smeltet metall vil

strømme tvers over overflaten til en oppsamlingssone for smeltet metall eller en brønn, anordnet for dette formål. På tegningen er katodeoverflatene vist som skrånende mot en sentral oppsamlingsbrønn 32 for smeltet metall. Det er imidlertid klart at oppsamlingssonen kan være anbragt i en hvilken som helst egnet stilling som ikke kommer i veien for de skrånende elektrodekonstruksjoner (anode- og katodeoverflater) og således utgjør det oppsamlede smeltede aluminium ikke en vesentlig del av den elektriske krets.

Det sammensatte katodemateriale er anbragt i et lag 30 således at det utgjør den øvre del av cellebunnen eller overflaten som kommer i kontakt med smeltede bestanddeler. Da det i konstruksjonen for drenert katodecelle ikke anvendes noen vanlig flytende metallkatodepute, skal konstruksjonen av cellebunnen anordnes således at de smeltede bestanddeler, som kommer i kontakt med overflaten på det sammensatte katodemateriale, strekker seg inn i den smeltede elektrolytt, skjönt naturligvis, under celledriften dekker et i det vesentlige tynt lag eller film av smeltet aluminium generelt den drenerte og fuktede katodes konstruksjon.

I en utførelse av oppfinnelsen hvor det anvendes en hellende katode er det sammensatte materiale skråttstilt fra horisontalen, således at det skaffes minst en skrånende overflate (to i den viste utførelse), som strekker seg nedover. Hellingen på katodeoverflaten behøver bare å være svak og tilstrekkelig til at smeltet aluminium kan renne ned i oppsamlingssonen. En helling på 2° er blitt funnet tilfredsstillende i noen anordninger, -skjönt det kan anvendes kraftigere skråstilling. Under celledriften har karbonanodene 36 en lignende skråttstilt overflate 34, som er i det vesentlige parallell med og motsatt skråstillingsoverflatene for det sammensatte katodemateriale 30. Karbonanoder 36 behøver ikke å være fremstilt med skrånende overflater, men det kan anvendes vanlige horisontale overflateanoder idet den nedre overflate under celledriften renner av til en skråstilling som svarer til skråstillingen for katodeoverflaten.

En vanlig elektrolytt som inneholder kryolitt, aluminiumoksyd og tilsetninger hvis dette er ønskelig, kan anvendes i den elektriske celle. Det kan anvendes forskjellige kryolittformer. Under celledriften fyller elektrolytten 33 rommet mellom de skråttstilte katode- og anode-overflater. Aluminiumoksyd oppløst i elektrolytten reduseres og smeltet aluminium 28 danner en film 27 på det sammensatte katodemateriale ettersom dette renner av og oppsamles i brønnen eller oppsamlingssonen 32. Det dannes en skorpe 35 over

119228

elektrolytten. Strömførende skinner 42 som kan være ilagt i karbonbunnen eller forbundet med det sammensatte katodemateriale på en hvilken som helst egnet måte, tjener til å komplettere kretsen ved forbindelse til et katodisk skinnesystem (ikke vist). Det kan anvendes forskjellige anordninger for å ta ut strøm fra katodematerialet istedenfor oppsamlingsskinneanordningen som vist på eksemplet. For eksempel kan det anordnes ledninger direkte til katodematerialet 30, enten gjennom celleveggen eller fra katodematerialet 30 gjennom karbonbunnen til skinnene. Slike ledninger kan være sammensatt av grafitt, tungtsmeltelig hardt stoff eller annet egnet elektrisk ledende materiale. I en hvilken som helst anordning som anvendes, omfatter imidlertid driften av cellen ifølge foreliggende oppfinnelse at det sendes strøm fra en anode gjennom elektrolytten som inneholder oppløst aluminiumforbindelse, hvilket får en i det vesentlige tynn film 27 av aluminium til å dannes på katodekonstruksjonen gjennom den tynne film av smeltet aluminium og deretter gjennom det sammensatte katodemateriale 30 til katodestrømsystemet. Det oppsamlede, smeltede aluminium utgjør ikke noen vesentlig del av den elektriske krets, slik som i vanlige celler, og det anvendes ingen flytende metallkatode med unntagelse for den tynne film 27 av smeltet aluminium på den drenerte og fuktede katodeoverflate.

Som diskutert i det foregående, avhenger det heldige utfall ved en drenert og fuktet katodecelle i høy grad av det materiale som anvendes for å konstruere den drenerte katode. Karbon er blitt anvendt i vanlige celler ved katodebunnen av cellen på grunn av dets elektriske egenskaper og dets motstandsevne mot ødeleggelse under celledriften. Det sammensatte katodemateriale som anvendes i den elektrolytiske celle ifølge foreliggende oppfinnelse har elektriske egenskaper som generelt er overlegne like overfor karbon. Dertil kommer at det sammensatte katodemateriale er betydelig mer stabilt under celledriftsbetingelsene og fuktes av smeltet aluminium. Katodestrukturens stabilitet måles ved dimensjonsforandringer, dvs. ekspansjon som strukturen får under celledriften. Det er blitt påstått at ekspansjon av katodisk karbonbunn i elektrolytiske celler oppstår delvis ved gjennomtrengning av natrium som er frigjort fra katodeoverflaten inn i krystallgitteret i karbonbunnen.

Drenerte katodecelleanordninger hvor det anvendes kort anode-katodeavstand kan ikke tolerere store dimensjonsforandringer på grunn av at slike forandringer vil kunne avbryte den elektrolytiske drift ved kortslutning eller ved utvikling av for stor varme og inter-

ferering ved fremstilling av aluminium. Således medvirker den sammensatte katodeblanding i høy grad til det heldige utfall ved bruken av en drenert og fuktet katode-elektrolytisk celle ifølge foreliggende oppfinnelse.

En ekstra fordel ved foreliggende oppfinnelse er at cellekonstruksjonen lett kan tilpasses vanlige celler i eksisterende anlegg. Skjønt konstruksjonen er delvis egnet for vanlige celler, hvor det anvendes forbrente anoder, kan den også anvendes i celler hvor det anvendes selvbrennende eller Söderberg-anoder. Dertil kommer at skjönt de drenerte katoder er vist som hellende mot sentrum av cellen, er det mulig at anoder kan skråstilles i forskjellige retninger hvis det sørges for drenering eller egnet passasje for strømmen av smeltet aluminium som fører til en smeltet metalloppsamlingssone. På lignende måte kan det anvendes en enkelt hellende overflate eller et antall hellende overflater. Videre, som diskutert i det foregående, kan det anvendes andre konfigurasjoner som skaffer en drenert og fuktet katodeoverflate, og hvori strøm sendes fra anoden gjennom elektrolytten gjennom en tynn film av smeltet aluminium og inn i det sammensatte katodemateriale, hvorfra strømmen går inn i katodesystemet enten direkte eller gjennom mellomliggende strømledninger.

På tegningen strekker det sammensatte katodemateriale 30 seg langs sidene på brønnen 32. Det sammensatte katodemateriale kan imidlertid anvendes bare på overflaten som kommer i kontakt med de smeltebestanddeler, hvis dette er ønskelig. Som et alternativ kan hele bunnen eller bare den hellende overflate på katodestrukturen være dannet av det sammensatte katodemateriale. Selve den sammensatte blanding kan stemples eller pakkes på annen måte over et karbonlegeme, slik som vist. Videre kan det, som diskutert i det foregående, anvendes for-formede og/eller brente seksjoner av sammensatt katodeblanding for å danne en katodisk konstruksjon eller blokker av sammensatt katodeblanding og karbon kan være sammensatt inne i cellen. Det kan også være ønskelig for visse anordninger å anvende det sammensatte katodemateriale i avtagende konsentrasjon, bort fra overflaten som kommer i kontakt med de smeltebestanddeler. Således kan det f.eks. anvendes en katodekonstruksjon hvor overflaten som kommer i kontakt med de smeltebestanddeler består i det vesentlige av det sammensatte katodemateriale, mens det indre av katodestrukturen kan være sammensatt av en blanding av gradvis avtagende mengder av sammensatt katodemateriale. Mengden av sammensatt katodemateriale i katodestrukturen kan avta fra i det vesentlige 100% ved overflaten som kom-

119228

mer i kontakt med de smeltede bestanddeler, til så lavt som 0%, ved bunnen av den katodiske struktur. Det vil si at mengden av tungt-smeltelig hardt stoff i blandingen kan avta progressivt bort fra overflaten som er i kontakt med smeltet bestanddel.

P a t e n t k r a v

1. Elektrolytisk celle for fremstilling av aluminium omfattende en eller flere katoder av den type som er angitt i norsk patent nr. 117.661 k a r a k t e r i s e r t v e d at katodens overflate er drenert ved at den er skråttstilt i forhold til horisontalplanet eller ved at den er forsynt med kanaler, passasjer eller fordypninger eller ved at den er gjort porøs, hvorved oppsamling av smeltet metall i form av en sump på overflaten av katoden hindres.
2. Elektrolytisk celle ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at avstanden mellom anoden og overflaten som kommer i kontakt med de smeltede bestanddeler er mindre enn 25 mm.

Anførte publikasjoner: -

