



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161008

(51) Int. Cl.⁴ C 25 C 3/08

(21) Patentsøknad nr. **842315**
(22) Inngivelsesdag 08.06.84
(24) Løpedag 08.06.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SIGRI GmbH,**
Werner von Siemens Str. 18,
D-8901 Meitingen bei Augsburg,
BRD.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 29.01.85
(44) Utlegningsdag 13.03.89
(72) Oppfinner **KARL WILHELM FRIEDRICH ETZEL,**
Bad Soden, BRD.

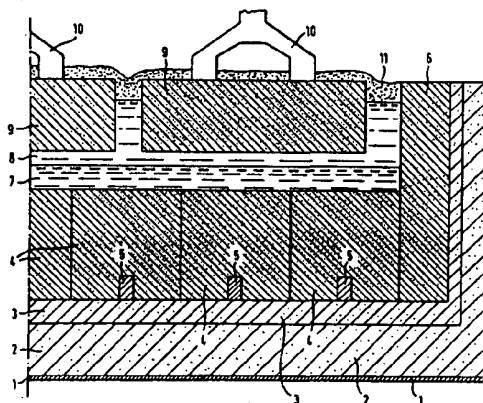
(74) Fullmektig **Onsagers Patentkontor AS, Oslo.**

(30) Prioritet begjært 28.07.83, DE, nr. P 33 27 230.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **KAR FOR FREMSTILLING
AV ALUMINIUM VED
SMELTEELEKTROLYSE.**

(57) Sammendrag Et kar (1) for fremstilling av aluminium ved smelteflytende elektrolyse har en foring av grafittblokker (4) og et varmedemmende isolasjonssjikt (2,3) mellom foring og kar. Der anvendes en grafittsort som i forbindelse med isolasjonssjiktet (2,3) fører til at foringen får et lite spenningsfall som ikke forandrer seg under drift.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.



Oppfinnelsen angår et kar som skal tjene til fremstilling av aluminium ved smelteelektrolyse og består av et stålkar fôret med grafittblokker, et varmedemmende isolasjonsskikt mellom kar og fôring og katodiske strømtilførselsledere innført i fôringen.

Celler til fremstilling av aluminium ved elektrolyse av aluminiumoksid oppløst i en fluoridsmelte består av en baljeformet katodisk del som opptar en smelteelektrolytt og det katodisk fraskilte smelteflytende aluminium. Metalliske materialer er under elektrolysetemperaturen på $940-980^{\circ}\text{C}$ bare begrenset holdbare overfor elektrolytten og elektrolyseproduktene og må derfor beskyttes mot angrep fra elektrolytt og elektrolyseprodukter. Den katodiske del av elektrolysecellen består derfor vanligvis av en balje eller et trau av stål som er fôret med et temperatur- og korrosjonsfast materiale. Fôringen forbinder samtidig den egentlige katode som består av smelteflytende aluminium, med de katodiske strømtilførselsledere, så materialet også må være god elektrisk leder. For fôringen av karet anvender man derfor nesten utelukkende karbon- og grafittblokker som er forbundet innbyrdes av karbonholdige stampe- og kittemasser og danner et lag som ikke kan slippe smelteflytende metall og elektrolytt igjennom.

Fôringens funksjonsdyktighet er i det vesentlige bestemt ved dens kjemiske og termiske holdbarhet og dens elektriske motstand. Under drift av elektrolysecellen blir det i fôringen utviklet joule-varme som for en dels vedkommende behøves for innstilling av elektrolysetemperaturen. På grunn av temperaturdifferansen mellom elektrolytt og kar lar større energitap ved varmeledning seg bare unngå dersom fôringen har meget stor varmemotstand. For å minske tapene anbringer man vanligvis et varmedemmende skikt av keramiske isolasjonsstoffer mellom fôringen av karbon- eller grafittblokker og baljen. Skjønt fôring og varmedemmende skikt danner en funksjonell enhet,

har man hittil ikke innsett at fôring og varmedemmende isolasjonsskikt bare kan danne en for elektrolysedriften gunstig enhet dersom stoffegenskapene og den geometriske dimensjonering er avstemt etter hverandre. Utbytting av karbonblokker med grafittblokker uten samtidig endring av varmeisolasjonen har av den grunn ingen større virkning, skjønt grafitt har en relativt mindre elektrisk motstand og er mer holdbar overfor elektrolytten enn karbon. Således er det f.eks. fra US-PS 3.369.986 kjent å fôre karet alternativt med karbonblokker og grafittblokker uten endring av varmeisolasjonen, skjønt fôringens elektriske motstand forholder seg omtrent som 4:1 og det målte spenningsfall i fôringen omtrent som 2,5:1. Ifølge DE-PS 21.05.247 blir den katodiske strømtetthet forbedret ved hjelp av en fôring som inneholder karbonblokker og grafittblokker. Istedenfor grafittblokkene anvender man også karbonbundne grafittblokker (semigrafitt, hårdgrafitt) uten at geometri og form for varmeisolasjon er tilpasset de endrede stoffegenskaper. Det er også kjent at blokker som i det vesentlige består av petrolkoks og er varmet opp til en høy temperatur, fortrinnsvis minst 2000°C , har særlig gunstig holdbarhet overfor elektrolytten (DE-OS 21.12.287). Disse blokkers egenskaper er omtrent: råtetthet $1,57 \text{ g/cm}^3$, porøsitet 27%, spesifikk elektrisk motstand $14 \mu\Omega\text{m}$. Angående beskaffenheten av det varmedemmende skikt er ikke noe blitt kjent.

Det varmedemmende skikt består vanligvis av ildfaste stener eller pulvere med en tykkelse mellom 50 og 250 mm (US-PS 3.434.957), og det er også kjent å sette det varmedemmende skikt sammen av flere enkeltskikt (US-PS 3.723.286). Sluttelig er det kjent å endre temperaturgradientene mellom bunn og sidedel av fôringen ved hjelp av særskilte isolasjonselementer mellom disse deler (US-PS 4.118.304). Disse tiltak er ikke avpasset etter fôringens stoffkvalitet, og deres virkninger er derfor tilsvarende begrenset.

Til grunn for oppfinnelsen ligger derfor den oppgave ved hjelp av en avstemning av varmedemmende skikt og en fôring av grafittstener å forlenge levetiden av elektrolyse-

celler til fremstilling av aluminium og minske energibehovet.

Oppgaven blir løst med et fôret kar av den innledningsvis nevnte art, som

a) er fôret med grafittblokker som har en varmeledningssevne av $80-120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, en spesifikk elektrisk motstand av $6-12 \mu\Omega\text{m}$ og et tilgjengelig porevolum av høyst 20%,

b) inneholder et varmedemmende isolasjonsskikt bestående av minst to delskikt med en varmeledningsevne av $0,1-0,2$ og $0,8-1,2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ og

c) har et forhold mellom fôringens og isolasjonsskiktets tykkelse på $1,5-3,0$.

Ved en foretrukken utførelse av oppfinnelsesgjenstanden utgjør grafittblokkenes tilgjengelige porøsitet høyst 18% og ved en annen utførelsesform er varmeledningsevnen $100-120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ og den spesifikke elektriske motstand $6-10 \mu\Omega\text{m}$. Særlig velskikket er også grafittblokker som er impregnert med karboniserbare impregneringsmidler og varmet opp til omtrent $700-1000^\circ\text{C}$ for pyrolyse av impregneringsmiddelet. Som impregneringsmiddel egner seg særlig stenkulltjærebeke og petrolbeke. Det varmedemmende isolasjonsskikt består fordelaktig av schamotte med en trykkfasthet større enn 10 MPa .

For betegnelsen "grafitt" forstås karbonlegemer som er underkastet en grafitteringsbehandling og i den forbindelse har vært varmet opp til en temperatur over ca. 2500°C . Resultatet av denne behandling avhenger vesentlig av utgangsproduktene, f.eks. arten av den anvendte koks, og fremstillingsparametrene, f.eks. formingsmetoden, så de produkter som betegnes som grafitt, bare for en liten del vedkommende tilfredsstiller de krav som stilles i forbindelse med en celle til fremstilling av aluminium ved smelteelektrolyse. Det ble funnet at den andel av materialgruppen grafitt som er brukbar til dette formål, kan sorteres ut på grunnlag av sine stoffegenskaper.

For fremstilling av grafittblokkene blir på kjent måte petrolkoks, antrasitt og andre stoffer som vesentlig består av karbon, blandet sammen med et karboniserbart bindemiddel,

blandingen formes til blokker, og blokkene blir i et første trinn varmet opp til ca. 1000°C for karbonisering av binde-middelet og i et annet trinn til $2600-3000^{\circ}\text{C}$. Ved anvendelsen av råstoffer med foreskrevne strukturelementer og anvendelsen av høyere temperaturer får man grafittblokker med forholdsvis stor varmeledningsevne og liten spesifikk elektrisk motstand. Ifølge oppfinnelsen utgjør blokkenes varmeledningsevne $80-120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ og den spesifikke elektriske motstand $6-13 \mu\Omega\text{m}$. Den relativt lille motstand bevirker en vesentlig senkning av spenningsfallet i fôringen så der dermed blir utviklet tilsvarende mindre joule-varme. På grunn av grafittblokkenes store varmeledningsevne utelukkes slike store temperaturdifferanser i fôringen som eventuelt kunne forkorte cellens levetid, og i forbindelse med det termiske isolasjons-skikt unngås en sterkere energiavgang fra smelteelektrolytten. Effekten er særlig gunstig for fôringer som inneholder grafittblokker med en varmeledningsevne på $100-120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ og en spesifikk elektrisk motstand på $6-10 \mu\Omega\text{m}$. Sluttelig ble det funnet at det for å oppnå en lang levetid av elektrolysecellen også er nødvendig å minske grafittblokkenes åpne porevolum som er tilgjengelig for smelten. Det tilgjengelige porevolum bør utgjøre høyst 22% og i en foretrukken utførelsesform høyst 18%. Det er kjent for fôring av karene hos elektrolyseceller å impregnere bestemte karbon- og grafittblokker med furfurol eller furfurylalkohol og forkokse impregneringsmiddelet in situ (US-PS 3.616.045). Ved denne metode blir det tilgjengelige porevolum minsket, men størrelsen av det tilgjengelige porevolum i disse blokker er ikke kjent. Til å minske tilgjengelig porevolum egner seg særlig en metode hvor det porøse grafittlegeme blir impregnert med stenkulltjærebeke eller petrolbeke og varmet opp til ca. $700-1000^{\circ}\text{C}$ for forkoksing av beken. Grafittlegemet inneholder i porene en bekkoks som bevirker at legemets permeabilitet blir minsket og evnen til å utholde mekanisk belastning bedret.

De grafittblokker som danner karetets fôring, er hensiktsmessig forbundet med hverandre uten fuger. Med dette menes

at fugene ikke skal ha en vidde større enn 1 mm. Som fugekitt egner seg særlig de plastiske masser som er beskrevet i EP 00.27.534. De vanlige fuger med bredde 20 mm og mer danner i fôringen svake steder som lett blir ødelagt av termiske spenninger eller inndiffunderende smelte.

Oppfinnelsen vil i det følgende bli belyst ved eksempler under henvisning til tegningen.

Fig. 1 viser lengdesnitt av en elektrolysecelle til fremstilling av aluminium, og

fig. 2 viser spenningsfallet i forskjellige fôringer som funksjon av driftstiden.

På fig. 1 er stålkaret betegnet med 1. Det varmeisolerende skikt består av delskikt 2 og 3 hvis varmeledningsevne utgjør henholdsvis $0,1-0,2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ og $0,8-1,2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Forholdet mellom skiktens varmegjennomgangsmotstand er omtrent 0,05. I grafittblokkene 4 som ligger mot skiktet 3, er der innført strømførende staver eller skinner 5. Grafittblokkenes varmeledningsevne utgjør $80-120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, den spesifikke elektriske motstand $6-13 \mu\Omega\text{m}$ og det tilgjengelige porevolum høyst 22%. Tykkelseforholdet mellom grafittskiktet 4 og summen av skiktene 2 og 3 er $1,4-1,6$. Grafittblokkene 4 utfôrer karbunnen fullstendig, karets sideflater er avskjermet av blokken 6 som består av grafitt eller karbon. Den egentlige katode er aluminiumskiktet 7. Anodene 9 med den anodiske strømtilførselsleder 10 er neddykket i smelteelektrolytt 8 og beskyttet av skorpen 11, som overveiende består av leirjord, mot angrep fra luftens oksygen.

Det spenningsfall man ved idriftsettelsen av en celle til fremstilling av aluminium kan måle, er i det vesentlige en funksjon av fôringen. Spenningsfallet over en fôring av karbonblokker utgjør omtrent 400 mV, over en fôring av karbonbundne grafittblokker omtrent 300 mV og over en fôring av grafittblokker i samsvar med oppfinnelsen bare omtrent 200 mV. Karets temperatur utgjør ved disse fôringer og et varmeisolerende skikt dannet av to delskikt A og B med varmeledningsevne henholdsvis $1,0$ og $0,1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ omtrent $150-50^{\circ}\text{C}$ (jfr. tabell I).

161008

6

Tabell I

Fôring	Isolasjons- skikt	Kartempe- ratur ($^{\circ}\text{C}$)	Spennings- fall (mV)
Karbon	A 260 mm	100 - 150	400
karbon- bunden grafitt	A 170 mm	40 - 64	300
	B 90 mm		
Grafitt	A 170 mm	45 - 65	200
	B 90 mm		
Grafitt	A 90 mm	35 - 50	200
	B 170 mm		

De små energitap i fôringen ifølge oppfinnelsen lar seg selvsagt bare realisere dersom de karakteristiske størrelser man måler ved idriftsettelsen av elektrolysecellen, ikke eller bare i ubetydelig grad forandrer seg under cellens drift. På fig. 2 er det vist hvorledes spenningsfallet øker som funksjon av driftstiden. A gjelder en fôring av karbonblokker, B en fôring av karbonbunden grafitt og C en fôring av grafittblokker. Økningen i spenningsfall med driftstiden skyldes i det vesentlige tiltagende nedbrytning og ødeleggelse av fôringen. Den opprinnelige fordel ved fôringer i samsvar med oppfinnelsen forblir under drift av elektrolysecellen ikke bare opprettholdt, men øker med tiltagende driftstid.

P a t e n t k r a v

1. Kar for fremstilling av aluminium ved smelteflytende elektrolyse og dannet av et med grafittblokker fôret stålkar, et varmedemmende isolasjonsskikt mellom stålkar og fôring og katodiske strømtilførselsledere innført i fôringen, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

a) fôringen består av grafittblokker med en varmeledningsevne på 80-120 W/m · K, en spesifikk elektrisk motstand på 6-13 $\mu\Omega$ m og et tilgjengelig porevolum på høyst 22%,

b) isolasjonsskiktet inneholder minst to delskikt med en varmeledningsevne på henholdsvis 0,1-0,2 og 0,8-1,2 W/m · K og

c) forholdet mellom fôringens og isolasjonsskiktets tykkelse utgjør 1,5-3,0.

2. Kar som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t grafittblokkene har en tilgjengelig porøsitet på høyst 18%.

3. Kar som angitt i krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t grafittblokkene har en varmeledningsevne på 100-120 W/m · K og en spesifikk elektrisk motstand på 6-10 $\mu\Omega$ m.

4. Kar som angitt i krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t grafittblokkene inneholder koks dannet ved karbonisering av et impregneringsmiddel fra gruppen stenkull, tjærebek, petrolbek.

5. Kar som angitt i krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t isolasjonsskiktet består av schamotte med en trykkfasthet på minst 10 MPa.

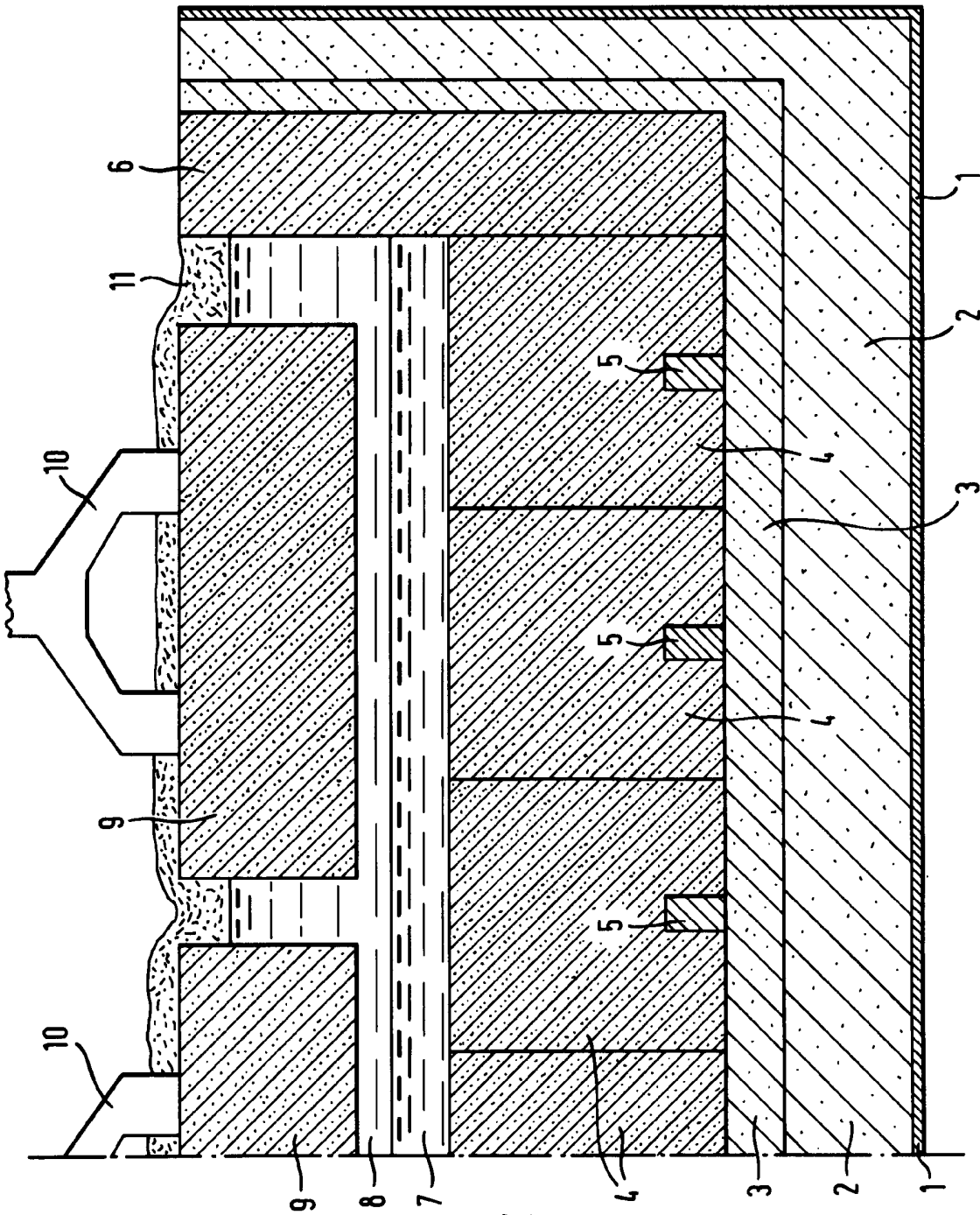


Fig. 1

161008

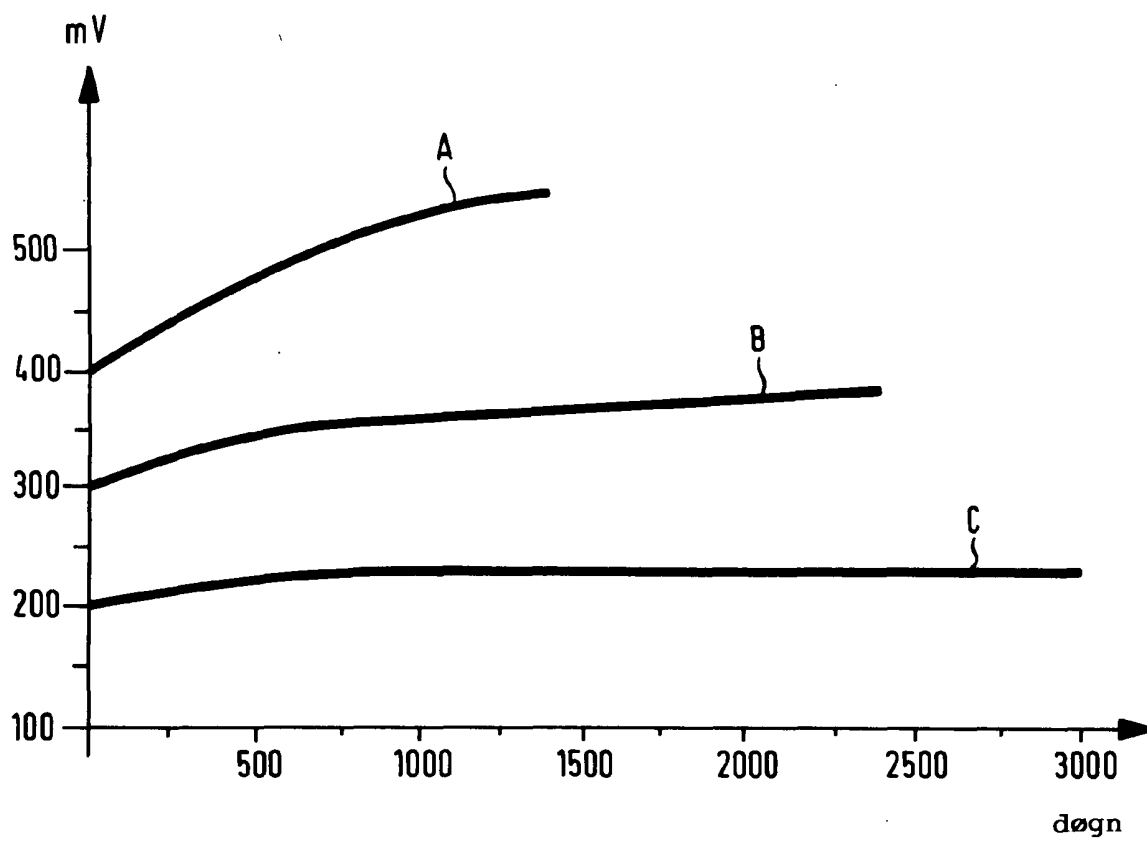


Fig. 2