



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006029**

Nederland

⑲ **NL**

⑤4 **Elektrolytische cel.**

⑤1 Int.Cl³: C25C7/00.

⑦1 Aanvrager: Aluminum Company of America te Pittsburgh, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006029.

②2 Ingediend 4 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 8 november 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 92441 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Elektrolytische cel.

De uitvinding heeft betrekking op het beschermen tegen thermische schok tijdens de eerste opwarmfasen van elektroden van een elektrolytische cel die bij verhoogde temperatuur werkt. Elektroden die bescherming tegen thermische schok vereisen (welke bescherming door de onderhavige werkwijze en inrichting verleend wordt) zijn van het in het Amerikaanse octrooischrift 4.071.420 beschreven type. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm zijn de kathoden volgens dit Amerikaanse octrooischrift holle cilindrische lichamen van gesinterd TiB_2 , die vanuit een metalen blok in de richting van de anode uitsteken. Hoewel de kathoden volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.071.420 na verhit te zijn op een verhoogde bedrijfstemperatuur zeer doelmatig zijn voor wat betreft de bereiding van aluminium, is in de praktijk gebleken dat deze kathoden een neiging tot bros worden bezitten en onderhevig zijn aan de vorming van barsten en aan breken indien ze niet beschermd worden tegen thermische schok tijdens het aanvankelijke opwarmen of "starten" volgens de onderhavige werkwijze en inrichting.

Een vorm van bescherming tegen thermische schok voor elektroden van TiB_2 tijdens het opwarmen van een elektrolytische cel, wordt beschreven in het Britse octrooischrift 1.046.705. Fig. 5 en blz. 2-4 van dit Britse octrooischrift vermelden een isolerende laag rond elk hittebestendig metalen element, gevormd door een laag poedervormig aluminiumoxide met een dikte van circa 1,3 cm. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de isolerende laag in een aluminium houder gehouden die bij de bedrijfstemperaturen van de cel smelt. In tegenstelling tot de onderhavige aanvraag leert dit Britse octrooischrift echter niet de gewenstheid van het verschaffen van een metalen orgaan voor het dispergeren van warmte, met een smeltpunt dat de bedrijfstemperatuur van de cel ten minste benadert. De in het Britse octrooischrift vermelde elektroden van hittebestendig metaal zijn vast in plaats van hol zodat de noodzaak van de toepassing van een warmtegeleidend orgaan, dat tijdens het starten in een door een hol lichaam gevormde elektrode is gestoken, niet uit dit Britse octrooischrift valt af te leiden.

De uitvinding verschaft een elektrolytische cel voor de bereiding van een metaal bij een verhoogde bedrijfstemperatuur, in welke cel middelen zijn verschaft om de elektroden van de cel tijdens het aanvankelijke opwarmen te beschermen tegen thermische schok en hiermee gepaard gaande barsten en breuken van de elektroden.

De uitvinding verschaft een elektrolytische cel voor het bereiden van een metaal bij verhoogde bedrijfstemperatuur, bevattende een anode; een kathode die zich op een afstand van de anode bevindt en ten minste één hol

8006029

lichaam bevat, welk hol lichaam een holte begrenst die open is aan het uiteinde dat het dichtst bij de anode ligt en gesloten is aan het andere uiteinde; en warmtegeleidingsmiddelen in de holte tijdens het opwarmen van de cel, en wel een metalen plug met een thermische geleidendheid die groter
5 is dan van het holle lichaam en een smeltpunt dat lager ligt dan het smeltpunt van aluminium.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm waarbij de cel wordt toegepast voor de elektrolytische bereiding van aluminium, wordt de warmtegeleider gevormd door een vaste plug van 33,2 % Cu-Al-legering met een smeltpunt
10 van circa 547°C.

Volgens voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding kan men ook twee andere vormen van bescherming tegen thermische schok toepassen.

Wanneer de cel verhit wordt door een hulp-warmtebron en de elektrode een deel bevat dat uitsteekt in een kamer in de cel, kan het uitstekende
15 deel omringd zijn door een orgaan voor het dispergeren van warmte nabij de elektrode. Dit orgaan voor het dispergeren van warmte wordt gevormd door een metalen mantel met een smeltpunt dat de bedrijfstemperatuur van de cel ten minste benadert. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm is de metalen mantel van roestvrij staal met een smeltpunt van circa 1440°C, zeer be-
20 stendig tegen oxidatie bij temperaturen tot ten minste 1400°C en oplosbaar in de media in de celkamer nadat de bedrijfstemperatuur is bereikt en de cel in bedrijf gesteld is.

Wanneer de cel verhit wordt door een hulp-warmtebron en de elektrode een deel bevat dat uitsteekt in een kamer in de cel, kan tussen het uitste-
25 kende deel van de elektrode en de warmtebron een warmte-isolator geplaatst worden. De isolator is oplosbaar in een gesmolten bad dat in de celkamer wordt gegoten nadat de bedrijfstemperatuur is bereikt. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm is de warmte-isolator een bus van geëxpandeerd vezelachtig kaolien dat het blootliggende deel van de kathode omgeeft. De bij
30 voorkeur toegepaste isolator is een materiaal met een dikte van circa 1,3 cm en een thermische geleidendheid van minder dan circa $0,06 \text{ J}/(\text{uur})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$.

Fig. 1 is een gedeeltelijk aanzicht in perspectief van een deel van een volgens de uitvinding geconstrueerde elektrolytische cel voor het be-
35 reiden van aluminium.

Fig. 2 is een bovenaanzicht van de elektrolytische cel van fig. 1.

Fig. 3 is een dwarsdoorsnede langs de lijn 3-3 van fig. 2, waarbij de cel verhit is op zijn bedrijfstemperatuur.

Fig. 1 toont een voorkeursuitvoeringsvorm van een elektrolytische cel

8006029

voor het bereiden van aluminium, welke cel kathoden 11 bevat die volgens de uitvinding zijn beschermd tegen thermische schok. Het in fig. 1 getoonde deel van de cel bevindt zich op kamertemperatuur voordat de cel in werking wordt gesteld en voordat gesmolten bad in de celkamer 12 wordt gegoten.

5 Ter verduidelijking is de koolstofanode 13 enige centimeters boven de kathoden 11 weergegeven. In fig. 2 stelt de rechthoek 13a de schaduw van de anode 13 voor. Niet-weergegeven delen van de elektrolytische cel zijn soortgelijk aan de in het Amerikaanse octrooischrift 4.071.420 beschreven cel.

In de fig. 1-3 wordt elke kathode 11 gevormd door een hol lichaam of
10 cilindrische buis 14 van gesinterd TiB_2 met een hoogte van circa 10,2 cm, een inwendige diameter van circa 7,6 cm en een wanddikte van circa 1,3 cm. Zes ronde gaten, die de buizen 14 van TiB_2 opnemen, werden met een kernboor van geschikte afmetingen tot een diepte van circa 6,4 cm in een koolstofkathodeblok 15 aangebracht. Vervolgens wordt een van de uiteinden van
15 de buizen 14 van TiB_2 in elke ronde verdieping met een hechtmiddel aangebracht en tot een hoogte van circa 3,8 cm boven het bovenoppervlak 15a van het kathodeblok 15 ingesteld. De bovengenoemde afmetingen kunnen binnen het raam van de uitvinding gevarieerd worden. Een geschikt hechtmiddel 16 wordt door Union Carbide Corporation onder de naam "C-34" in de handel gebracht.
20 Dit hechtmiddel bevat koolstofdeeltjes in een harsbasis en verschaft een elektrisch geleidende hechting tussen het kathodeblok 15 en de buizen 14 van TiB_2 .

Zoals weergegeven in de fig. 1 en 3, bevat elke kathode 11 een gedeelte dat gehecht is aan het kathodeblok 15 en een hiertegenoverliggend of
25 uitstekend deel dat zich naar de anode 13 uitstrekt. De kathoden 11 zijn gevormd uit holle cilindrische lichamen die zich in de kamer 12 in de richting van de anode 13 uitstrekken. Wanneer ze aan het kathodeblok 15 gehecht zijn, begrenst elk hol lichaam een ruimte 17 die open is aan het uiteinde dat zich het dichtste bij de anode 13 bevindt en gesloten is bij het hiertegenoverliggende uiteinde.
30

Hoewel de uitvinding hier beschreven wordt aan de hand van één voorkeursuitvoeringsvorm waarin buizen 14 van TiB_2 beschermd zijn tegen thermische schok, kunnen de kathoden 11 ook gevormd zijn uit andere hittebestendige, harde materialen. Hiertoe zijn bijvoorbeeld de boriden, nitriden
35 en carbiden van titaan en zirconium geschikt. De "start"-methode volgens de uitvinding kan ook worden toegepast om anoden, die uit verschillende andere hittebestendige materialen zijn vervaardigd, waaronder elektrisch geleidende oxiden van tweewaardige en driewaardige metalen, die inert zijn ten opzichte van de inhoud van de cel bij de bedrijfstemperatuur, te beschermen

tegen thermische schok. Voorbeelden van deze oxiden zijn CoCr_2O_4 , TiFe_2O_4 , CoY_2O_4 , NiCr_2O_4 en NiCo_2O_4 .

De holte 17 in elke buis 14 van TiB_2 is gevuld met een warmtegeleider, bij voorkeur een vaste metalen plug 18. De warmtegeleider bezit een thermische geleidendheid die groter is dan van de buis van TiB_2 of het holle lichaam 14, waardoor temperatuurverschillen tussen verschillende plaatsen op elk hol lichaam tot een minimum beperkt worden. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de metalen plug 18 gevormd door een cilinder van een legering van aluminium die 33,2 % koper bevat. Deze legering bezit een smeltpunt van 547°C . Andere legeringen van aluminium met smeltpunten in het traject van circa $450^\circ - 550^\circ\text{C}$ zijn eveneens geschikt. In plaats van de bovenbeschreven CuAl-legering kan men legeringen van zink, tin en magnesium met aluminium gebruiken. De voorkeur wordt gegeven aan legeringen die TiB_2 bevochtigen. De plug 18 dient bij voorkeur een smeltpunt te bezitten dat lager ligt dan het smeltpunt van aluminium (660°C) ten einde de kathoden 11 tijdens de laatste stadia van de verhitting tegen thermische schok te beschermen. Het is uiteraard gewenst dat de plug 18 een kookpunt bezit dat hoger ligt dan de bedrijfstemperatuur van de cel.

De metalen plug 18 wordt vóór het starten van de cel in de vorm van een vaste cilinder in de holte 17 gebracht. Elke buis 14 van TiB_2 is zodanig gevormd dat hij een cilindrische holte 17 begrenst die een inwendige diameter bezit welke enigszins groter is dan de uitwendige diameter van de metalen plug 18. Daardoor barst de buis 14 niet bij verhitting, ondanks het feit dat het metaal van de plug 18 een grotere thermische expansiecoëfficiënt dan TiB_2 bezit.

Volgens de voorkeursuitvoeringsvorm van de fig. 1-3 is de cel tijdens het starten voorzien van verschillende weerstandsblokken 21 van koolstof, die zich uitstrekken tussen een bovenoppervlak 15a van het kathodeblok 15 en de anode 13. Elk weerstandsblok 21 bezit dwarsafmetingen van circa 5,1 cm bij circa 5,1 cm en een hoogte van circa 7,0 cm. Elk van deze blokken 21 fungeert als hulpbron van stralingswarmte ter verschaffing van stralingswarmte aan de kamer 12 tijdens de laatste fasen van het opwarmen van de cel. Door de blokken 21 wordt een stroom van ten minste circa 2 ampère per cm^2 gevoerd, waardoor de buitenoppervlakken hiervan verhit worden op temperaturen van circa 2000°C . Gebleken is dat bij blootstellen van onbeschermde buizen 14 van TiB_2 aan stralingswarmte bij temperaturen van deze grootte-orde, de buizen 14 kunnen breken onder de spanning van thermische schok.

In de tekeningen is weergegeven dat de buizen 14 van TiB_2 tegen ther-

8006029

10 mische schok zijn beschermd door elke buis 14 te omgeven met een orgaan voor het dispergeren van warmte, en wel een metalen mantel 22. Elke mantel 22 bezit een dikte van ten minste circa 0,32 cm en een diameter die circa 2,5 cm groter is dan van de overeenkomstige buizen 14, en is circa 1,3 cm
15 hoger dan de buizen 14. Als materiaal voor het orgaan 22 voor het dispergeren van warmte heeft men zacht staal en roestvrij staal gebruikt, maar roestvrij staal is superieur wegens zijn hogere smeltpunt en bestandheid tegen oxidatie bij hoge temperatuur. Het orgaan voor het dispergeren van warmte dient een smeltpunt te bezitten dat de bedrijfstemperatuur van de
20 cel ten minste benadert. Wanneer de cel wordt gebruikt voor de elektrolytische bereiding van aluminium, bezit het orgaan voor het dispergeren van warmte bij voorkeur een smeltpunt boven circa 1400°C. Het orgaan voor het dispergeren van warmte dient ook bestand te zijn tegen oxidatie en een stijve structuur te bezitten bij temperaturen van circa 1400°C.

15 Verdere bescherming tegen thermische schok wordt verschaft door tussen de weerstandsblokken 21 en de buizen 14 van TiB_2 warmte-isolatoren aan te brengen. Elke warmte-isolator is bij voorkeur een in het algemeen cilindrische bus 23 van geëxpandeerd vezelachtig kaolien als isolatie-materiaal. De in fig. 3 weergegeven bus 23 bezit een dikte van circa 1,3 cm en vult
20 de ruimte tussen de metalen mantel 22 en de holle buis 14 van TiB_2 . Een bij voorkeur toegepast isolatiemateriaal is het onder de naam "Kaowool Unifelt 3000" door Babcock & Wilcox in de handel gebrachte materiaal. Men kan ook andere isolatiematerialen gebruiken mits deze een smeltpunt boven circa 1400° - 1500°C bezitten, chemisch stabiel zijn bij temperaturen van
25 ten minste 2000°C en oplosbaar zijn in de celinhoud bij de bedrijfstemperatuur van de cel. In een bij voorkeur toegepaste elektrolytische cel voor de bereiding van aluminium, bevat de celkamer een gesmolten bad van de bedrijfstemperatuur, welk bad in hoofdzaak gevormd wordt door cryoliet, en de bus van kaolien lost in het gesmolten bad op. Wanneer men in plaats van
30 kaolien andere isolerende materialen gebruikt, dient het isolerende effect bij voorkeur equivalent te zijn aan dat van een materiaal met een dikte van circa 1,3 cm en een thermische geleidendheid van minder dan circa 0,06 J/(uur)(cm²)(°C/cm). Deze voorkeursdikte kan verlaagd worden bij toepassing van een betere isolator, maar een grotere materiaaldikte is ge-
35 wenst wanneer de thermische geleidendheid van de warmte-isolator groter wordt. Wanneer het warmte-isolerende materiaal geëxpandeerd kaolien is, kan een geringere dikte van zelfs slechts circa 0,64 cm zeer geschikt zijn.

Bij een volgens de uitvinding bij voorkeur uitgevoerd "starten" van de cel, werden 240 holle buizen 14 van TiB_2 aan een kathodeblok 15 bevestigd

en tegen thermische schok beschermd, zoals weergegeven in de fig. 1 en 2. Men verdeelde enige honderden kilo's (niet-weergegeven) houtskoolbriketten rond de buizen 14 van TiB_2 volgens de in het Amerikaanse octrooischrift 4.146.444 beschreven voorverhittingsmethode. Vervolgens plaatste men de
5 anoden 13 in de cel; deze anoden rustten op de weerstandsblokken 21. Bij de zijkanten, de uiteinden en het midden werd de cel nabij de anoden 13 tot een diepte van circa 12,7 - 15,2 cm met houtskool gevuld. De briketten werden gedrenkt in kerosine en aangestoken, waarbij men lucht door (niet-weergegeven) leidingen in de cel pompte ten einde de verbranding te bevoor-
10 deren. De aangestoken houtskoolbriketten fungeerden als hulpbron van stralingswarmte bij de eerste fasen van het starten van de cel. De celtemperatuur steeg met een snelheid van circa $50^{\circ}C/uur$ tot circa $550^{\circ} - 600^{\circ}C$.

Nadat de cel een temperatuur van circa $600^{\circ}C$ had bereikt, voerde men een gelijkstroom uit de anoden 13 door de weerstandsblokken 21 en het
15 kathodeblok 15. Toen de celtemperatuur een waarde van circa $950^{\circ}C$ had bereikt, verwijderde men de verbruikte houtskool, vulde de cel met vast en vloeibaar badmateriaal met de volgende nominale samenstelling: 79 gew.% cryoliet, 11 gew.% AlF_3 , 6 gew.% CaF_2 en 4 gew.% Al_2O_3 , en begon met de elektrolyse. Nadat het gehele bad was gesmolten, verwijderde men de weer-
20 standsblokken 21 en liet de anoden 13 zakken tot een afstand binnen circa 0,95 cm van de buizen 14 van TiB_2 .

Tijdens de eerste paar dagen van de elektrolyse bezat het uit de cel afgetapte aluminium aanzienlijke gehalten aan de verontreinigingen Cu, Fe en Si ten gevolge van het oplossen van de elementen voor het beschermen
25 tegen thermische schok. Binnen 18 dagen produceerde de cel echter 99,9 % zuiver aluminium. Uit inspectie van de cel na 5 weken bleek dat slechts één TiB_2 -buis was afgeschilferd en een andere TiB_2 -buis was gebroken.

C O N C L U S I E S:

1. Elektrolytische cel voor het bereiden van metaal bij een verhoogde bedrijfstemperatuur, bevattende een anode en een zich op een afstand van de anode bevindende kathode, gekenmerkt door ten minste één hol lichaam met een holte die open is bij het uiteinde dat het dichtst bij de anode ligt en gesloten is bij het andere uiteinde; en een warmtegeleider in de holte tijdens het starten van de cel, en wel een metalen plug met een thermische geleidendheid die groter is dan van het holle lichaam en een smeltpunt beneden het smeltpunt van aluminium.
2. Elektrolytische cel volgens conclusie 1 met een kamer voor het bevatten van een gesmolten bad dat de anode en de kathode elektrisch verbindt, gekenmerkt door een deel van het holle lichaam dat in de kamer uitsteekt; en een orgaan voor het dispergeren van warmte dat het uitstekende lichaam omgeeft, welk orgaan voor het dispergeren van warmte een metalen mantel is die zich radiaal buiten het deel van het in de kamer stekende holle lichaam en in de nabijheid hiervan bevindt.
3. Elektrolytische cel volgens conclusie 2, met het kenmerk dat de metalen mantel een smeltpunt bezit dat de bedrijfstemperatuur van de cel ten minste benadert.
4. Elektrolytische cel volgens conclusie 3, met het kenmerk dat de metalen mantel een smeltpunt van meer dan circa 1400°C bezit.
5. Elektrolytische cel volgens conclusies 2 - 4, met het kenmerk dat de metalen mantel oplosbaar is in een zich in de kamer bevindend gesmolten bad bij de bedrijfstemperatuur van de cel.
6. Elektrolytische cel volgens conclusies 2 - 5, gekenmerkt door een warmte-isolator, en wel een bus van isolerend materiaal die het uitstekende deel van het holle lichaam in de nabijheid hiervan omgeeft.
7. Elektrolytische cel volgens conclusie 6, met het kenmerk dat het isolerende materiaal oplosbaar is in een zich in de kamer bevindend gesmolten bad bij de bedrijfstemperatuur van de cel.
8. Elektrolytische cel volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk dat het holle lichaam vervaardigd is van een hittebestendig hard materiaal, en wel een boride, nitride of carbide van titaan of zirconium.
9. Elektrolytische cel volgens conclusies 1 - 8, met het kenmerk dat de metalen plug vervaardigd is van een legering van aluminium.
10. Elektrolytische cel volgens conclusie 9, met het kenmerk dat de metalen plug vervaardigd is van een aluminium-koperlegering.

FIG. 1.

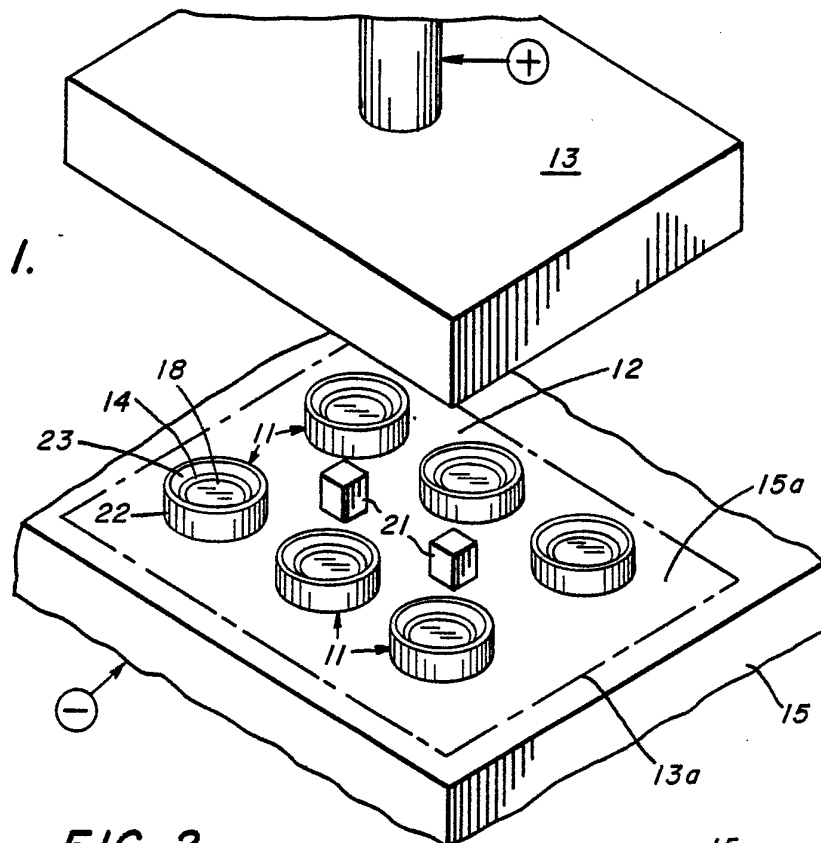


FIG. 2.

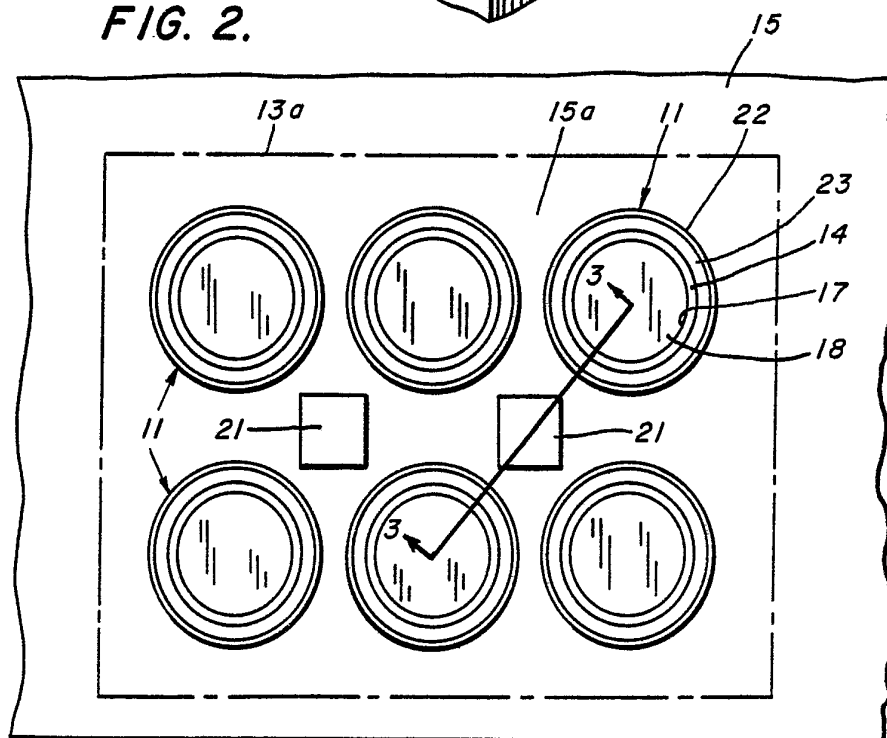
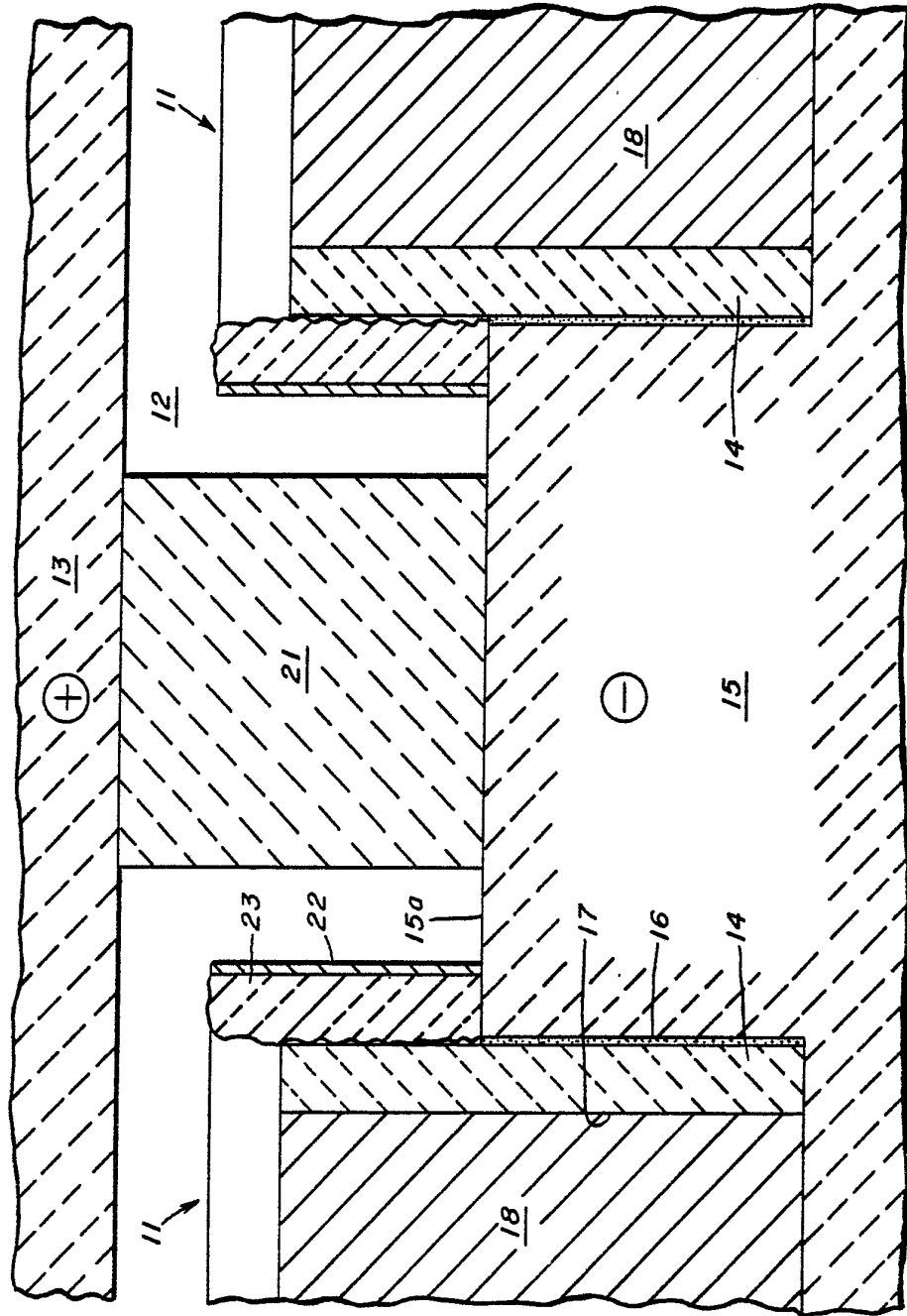


FIG. 3.



8006029