



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 322821

(13) B1

(51) Int Cl.

*C25C 3/08 (2006.01)*

*C25C 3/06 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	19991840	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.10.17 PCT/US97/19144
(22)	Inng.dag	1999.04.16	(85)	Videreføringsdag	1999.04.16
(24)	Løpedag	1997.10.17	(30)	Prioritet	1996.10.18, WO, PCT/US96/16643
(41)	Alm.tilgj	1999.06.15			
(45)	Meddelt	2006.12.11			
(73)	Innehaver	Moltech Invent SA , 6, rue Adolphe Fischer, 1520 LUXEMBOURG, LU			
(72)	Oppfinner	Jainagesh A. Sekhar, Cincinnati, OH, US Jean-Jacques Duruz, Rue de Hesse, 4, 1204 GENÈVE, CH Vittorio de Nora, Sandrigham House, Nassau, , BS James Jenq Liu, , Cincinnati, OH, US			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS , Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO, NO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for oppstart av en celle for elektrolytisk fremstilling av aluminium, og fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av aluminium.</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	NO 304798, US 5534130, WO 94/13861, WO 94/24069, WO 94/28200			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte for beskyttelse under oppstartsprosedyren av en katode (1) i en celle for elektrolyse av aluminium, hvor katoden (1) eventuelt er belagt med et aluminiumfuktbart ildfast materiale (2) og hvorpå aluminium produseres under drift. Oppstartsprosedyren omfatter å påføre før forvarming av cellen ett eller flere oppstartlag (3) på det aluminiumfuktbare ildfaste belegg (2). Oppstartlagene danner en midlertidig beskyttelse (3) mot skade av kjemisk og/eller mekanisk opprinnelse på det aluminiumfuktbare belegg (2), idet denne midlertidige beskyttelse (3) er i nær kontakt med det aluminiumfuktbare belegg (2) og fjernes før eller under begynnende normal drift av cellen. Lagene med midlertidig beskyttelse (3) kan oppnås med minst én føyelig folie av aluminium med tykkelse mindre enn 0,1 mm og/eller en påført aluminiumholdig metallisering, eventuelt i kombinasjon med blant annet en borholdig løsning, en polymer, et fosfat av aluminiumholdig løsning, eller et kolloid som geldannes under forvarming av cellen, eller kombinasjoner derav.

### Oppfinnelsens område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører oppstart av celler for elektrolytisk fremstilling av aluminium ved elektrolyse av alumina i en kryolittbasert smelte, hvor cellen omfatter en ledende cellebunn hvorpå aluminium produseres og danner et lag eller et bad hvorpå den smeltede kryolittlekrolytt forefinnes. Oppfinnelsen vedrører særlig, men ikke utelukkende, oppstart av slike celler hvor katodeoverflaten er beskyttet med et aluminiumfuktbart ildfast belegg. Nærmere bestemt tilveiebringer oppfinnelsen en fremgangsmåte for oppstart av en celle for elektrolytisk fremstilling av aluminium, og en fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av aluminium.

### Oppfinnelsens bakgrunn

Aluminium fremstilles vanligvis ved Hall-Heroult-prosessen, ved elektrolyse av alumina oppløst i kryolittbaserte smeltede elektrolytter ved temperaturer opp til ca. 950 °C. En Hall-Heroult-reduksjonscelle omfatter vanligvis et stålskall anordnet med en isolerende fôring av ildfast materiale, som igjen har en fôring av karbon som kontakterer de smeltede bestanddeler. Strømskinner koblet til den negative pol på en likestrømskilde er innstøpt i karbonkatodesubstratet som danner cellebunnen.

Katodesubstratet er vanligvis en antrasittbasert karbonfôring fremstilt av forbakte katodeblokker, sammenfôyd med en rammeblanding av antrasitt, koks og steinkulltjære eller harpikser.

I Hall-Heroult-celler virker et smeltet aluminiumbad som katode. Karbonfôringen eller katodematerialet har et anvendelsesliv på tre til åtte år eller enda kortere under ugunstige forhold. Nedbrytningen av katodebunnen skyldes erosjon og inntrengning av elektrolytt og flytende aluminium såvel som innføyelse av natrium, hvilket bevirker svelling og deformasjon av katodekarbonblokkene og rammeblandingen. Videre fører inntrengning av natriumforbindelser og andre bestanddeler i kryolitten eller luften til dannelse av giftige

forbindelser, inkludert cyanider.

Når celler for aluminiumelektrolyse skal settes i drift må de forvarmes. Når cellene har nådd en tilstrekkelig temperatur tilføres smeltet krylitt elektrolytt og oppstarten fortsetter inntil cellen når en likevektsdriftstilstand.

En kjent oppstartprosedyre for cellen omfatter å påføre et lag av koks eller tilsvarende ledende materiale på cellebunnen og å lede en elektrisk strøm via anoder gjennom koksen inn i cellebunnen for å oppvarme cellen ved Joule-effekten. En annen kjent oppstartprosedyre for cellen gjør bruk av flammebrennere. I patentskrift US 4405433 (Payne) er det blitt foreslått at ildfaste fibermaterialer av aluminiumsilikat plasseres over ildfaste hardmetallkatodesammenstillinger før forvarming av katodesammenstillingene.

I patentskrift US 5651874 (Sekhar/de Nora) er det blitt foreslått å belegge karboncellebunnen med partikulært ildfast hardt materiale i en kolloidal bærer for å produsere et hardt vedheftende aluminiumfuktbart overflatebelegg. Disse aluminiumfuktbare ildfaste belegg har i stor grad vist seg å ha bedre ytelse enn alle tidligere forsøk på bruk av slike materialer for å beskytte karboncellebunner.

For å lette celleoppstarten, særlig når disse forbedrede belegg benyttes, er det allerede blitt foreslått å plassere en tynnplate av aluminium på toppen av belegget før forvarming (se *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 2. utg., 1994, M. Sørli og H. Øye, publisert av Aluminium Verlag, s. 70). Hensikten med denne tynnplate av aluminium var å unngå mulige "hot spots" på grunn av ujevn strømfordeling. På grunn av de høye strømtettheter som benyttes og behovet for å sikre en jevn varmfordeling, ble det benyttet aluminiumtynnplater med tykkelse fra 1 til 5 mm. Aluminiumtynnplaten smelter under oppstartprosedyren og integreres med badet av aluminiumprodukt.

I patentpublikasjon NO 304798 beskrives en fremgangsmåte for drift av en aluminiumssmelte-elektrolysecelle under oppstartingsfasen av cellen, men det er ikke beskrevet påføring av en folie med tykkelse mindre enn

0,1 mm eller aluminiummetallisering på katodeoverflaten før celleoppstart.

Imidlertid er det blitt funnet at selv om bruken av slike aluminiumtynnplater har vært effektive for reduksjon av "hot-spots", gir de ikke beskyttelse mot oksidasjon av katoden. Bruken av slike tykke aluminiumtynnplater har ikke løst dette problem.

#### Oppsummering av oppfinnelsen

10 Det er derfor et mål med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for oppstart som er helt pålitelig vedrørende å unngå enhver skade på katodeoverflaten, ved bruk av et materiale som når det påføres på katoden danner et tynt og jevnt beskyttende lag.

15 Et annet mål med oppfinnelsen er å beskytte katoden ved å dekke den med et midlertidig beskyttende materiale før forvarming av cellen. Et videre mål med oppfinnelsen er å tilveiebringe et midlertidig beskyttelsesmateriale som i det minste delvis elimineres ved begynnende normal bruk av cellen, slik at det ikke forurenser aluminiumproduktet med det  
20 midlertidige beskyttelsesmateriale.

Nærmere bestemt tilveiebringer oppfinnelsen en fremgangsmåte for oppstart av en celle for elektrolytisk fremstilling av aluminium ved elektrolyse av alumina oppløst i en fluoridbasert smelte slik som kryolitt, hvor cellen  
25 omfatter en katode på hvilken det under drift produseres aluminium og dannes et lag eller et bad derav, hvor fremgangsmåten omfatter å påføre ett eller flere aluminiumholdige oppstartlag på katodeoverflaten etterfulgt av forvarming av cellen, hvor det aluminiumholdige oppstartlag  
30 midlertidig beskytter katodeoverflaten under oppstart, særpreget ved at nevnte aluminiumholdige oppstartlag påføres på katodeoverflaten før celleoppstart, og omfatter minst én av:

35 - en føyelig folie av aluminium med en tykkelse mindre enn 0,1 mm, hvilken under forvarming av cellen kommer i og forblir i nær kontakt med katodeoverflaten og er nært tilpasset nevnte overflate

- en aluminiumholdig metallisering som forblir i nær kontakt med katodeoverflaten under forvarming av cellen,

for således midlertidig å beskytte katoden mot kjemisk angrep ved reaksjon med gasser og/eller fluider slik som smeltet elektrolytt under celleoppstart.

5 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter å påføre minst én føyelig folie av aluminium som kommer inn i og forblir i intim passende kontakt med katodeoverflaten under forvarming av cellen, og/eller å påføre minst én aluminiumholdig metallisering som påføres og forblir i intim passende kontakt med katodeoverflaten under forvarming av cellen. Oppstartlagene gir midlertidig beskyttelse av katoden mot kjemiske angrep ved reaksjon med gasser og/eller fluider slik som smeltet elektrolytt under celleoppstarten.

10 Oppstartlagene danner en midlertidig beskyttelse mot skade av kjemisk eller kjemisk/mekanisk opprinnelse på katoden, idet denne midlertidige beskyttelse er i intim kontakt med katodeoverflaten og vanligvis blir i det minste delvis eliminert før eller under den begynnende normale drift av cellen. Den midlertidige beskyttelse kan "vaskes bort" ved normal drift av cellen eller integreres permanent i katodeoverflaten.

25 I motsetning til ved kjent teknikk forblir den midlertidige beskyttelse i intim kontakt med katodeoverflaten under et lag av smeltet aluminium under celleoppstarten. Når kun en tykkere tynnplate av aluminium påføres på cellebunnen, smelter det påførte lag under oppstarten og blir utelukkende integrert med badet av aluminiumprodukt uten å forhindre at smeltet elektrolytt angriper det aluminiumfuktbare belegg.

30 For formålet med den foreliggende oppfinnelse kan oppstartlagene for eksempel oppnås med de følgende materialer: minst én føyelig folie av aluminium med tykkelse mindre enn 0,1 mm; og/eller en påført metallisering av aluminium eller en legering eller en intermetallisk forbindelse omfattende aluminium og minst ett ytterligere metall valgt blant nikkel, jern, titan, kobolt, krom, vanadium, zirkonium, hafnium, niob, tantal, molybden, cerium og kobber.

I kombinasjon med de aluminiumholdige oppstartlag kan det benyttes ytterligere oppstartlag, slik som:

- a) en borholdig løsning som danner et glasslag;
  - b) en polymer eller en polymerforløper;
  - 5 c) en løsning inneholdende fosfater av aluminium;
  - f) et kolloid;
- og kombinasjoner av de ovennevnte.

Normalt fremstilles cellebunnen av karbonmateriale slik som av karbonblokker. Katodemassen kan fremstilles  
10 hovedsakelig av karbonholdig materiale, slik som kompaktert karbonpulver, en karbonbasert pasta for eksempel slik det er beskrevet i patentskrift US 5362366 (Sekhar et al), forbakte karbonblokker sammenstilt på skallet, eller grafittblokker, plater eller steiner.

15 Det er også mulig å fremstille katoden i hovedsak av et elektrisk ledende karbonfritt materiale, av et komposittmateriale fremstilt av et elektrisk ledende materiale, og eventuelt med et innhold av elektrisk ikke-  
ledende karbonfritt materiale.

20 Slike ikke-ledende karbonfrie materialer kan være alumina, kryolitt, eller andre ildfaste oksider, nitrider, karbider eller kombinasjoner derav, og de ledende materialer kan være minst ett metall valgt blant gruppene IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVB, VB og lantanrekken i det periodiske system, særlig  
25 aluminium, titan, sink, magnesium, niob, yttrium eller cerium, og legeringer og intermetalliske forbindelser derav.

Metallbestanddelen i komposittmaterialet har fortrinnsvis et smeltepunkt fra 650 °C til 970 °C.

Komposittmaterialet er fordelaktig en masse fremstilt  
30 av alumina og aluminium eller en aluminiumlegering, se patentskrift US 4650552 (de Nora et al), eller en masse fremstilt av alumina, titandiborid og aluminium eller en aluminiumlegering.

Komposittmaterialet kan også oppnås ved mikropyretisk  
35 reaksjon, slik som ved bruk av reaktantene  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  og Al.

Katoden kan også fremstilles av en kombinasjon av minst to materialer valgt blant: minst ett karbonholdig materiale som nevnt ovenfor; minst ett elektrisk ledende ikke-

karbonmateriale; og minst ett komposittmateriale av et elektrisk ledende materiale og et elektrisk ikke-ledende materiale, slik det er nevnt ovenfor.

Katodeoverflaten belegges fordelaktig med et  
5 aluminiumfuktbart ildfast materiale, slik som et ildfast hardmetallborid. Partikulært ildfast hardmetallborid kan for eksempel innbefattes i en kolloidal bærer og deretter påføres på katodeoverflaten, dvs. i henhold til beskrivelsen i det ovennevnte patentskrift US 5651874 (Sekhar/de Nora).

10 Når en aluminiumfolie benyttes som oppstartlag har folien fortrinnsvis tykkelse fra 0,03 til 0,05 mm. Med tiden kan folien oksideres under oppvarming og innbefattes (som alumina) i katodeoverflaten eller i et belegg av aluminiumfuktbart ildfast materiale.

15 Beskyttelsen som involverer aluminiumfolier er forskjellig fra bruken av en tykkere aluminiumtynnplate i henhold til kjent teknikk, som hjelper til å unngå mulige "hot spots" på grunn av ujevn strømfordeling. Tykkere plater av aluminium kan ikke være i intim kontakt med katodeoverflaten  
20 på grunn av dårligere formbarhet og derfor kan de ikke i tilstrekkelig grad beskytte katoden mot fluid- og/eller gassangrep under oppstart. Slike tykkere plater av aluminium sikrer utelukkende en god strømfordeling slik at det unngås "hot spots". Til forskjell fra dette vil tynnfoliene av  
25 aluminium gi nær pasning til overflaten på katoden som kan være porøs, hvorved katoden beskyttes mot uønskede angrep under forvarming av cellen.

Som beskrevet nedenfor er det imidlertid mulig å benytte en tykk aluminiumplate i kombinasjon med et  
30 beskyttende lag i henhold til oppfinnelsen, f.eks. aluminiumfolier.

Slik det er fremholdt ovenfor kan en aluminiumholdig metallisering benyttes for å beskytte katodeoverflaten. Metalliseringen, som kan være nært bundet til  
35 katodeoverflaten, kombinerer kjemiske, mekaniske og elektriske egenskaper som er anvendbare med oppstartsprosedyren. Denne type oppstartlag forhindrer skade på katoden av kjemisk og/eller mekanisk opprinnelse og videre kan den gode

konduktiviteten av materialet være fordelaktig å benytte under celleoppvarmingsprosedyren når Joule-effekten oppnås, slik det beskrives nedenfor. Vanlige metaller som kan benyttes for en metallisering er aluminium eller en legering eller

5 intermetallisk forbindelse omfattende aluminium og minst ett ytterligere metall valgt blant nikkel, jern, titan, kobolt, krom, vanadium, zirkonium, hafnium, niob, tantal, molybden, cerium og kobber.

Anvendelse av metalliske malinger oppnådd fra  
10 metallpulver tilført til en vandig eller ikke-vandig væske eller i en vandig væske inneholdende organiske midler, særlig en polymer, slik som polyuretan, etylenglykol, polyetylenglykol, harpikser, estere eller vokser, kan være meget hensiktsmessig på grunn av de gode beskyttende  
15 egenskaper og lettheten hvorved et slikt materiale kan påføres på overflaten av cellebunnen.

Bestanddelene og mengden av den beskyttende metallisering vil vanligvis velges slik at det oppnås en hensiktsmessig beskyttelse under celleoppstarten, men uten  
20 uønsket forurensning av aluminiumet som produseres. Slik metallisering kan også understøtte fukting av en porøs ildfast overflate med smeltet aluminium. Den beskyttende metallisering vil vanligvis ikke forbli permanent på overflaten av katoden, men vil enten "vaskes bort" eller integreres inn i overflaten  
25 på katoden over tid ettersom cellen når sin normale stabile driftstilstand.

For eksempel kan en aluminiummaling påføres på cellebunnen og deretter dekkes med et mangfold av folier av aluminium som beskrevet ovenfor.

30 Intermetalliske forbindelser kan fordelaktig benyttes for å beskytte cellebunnen. Disse forbindelser kan omfatte aluminium med et ytterligere materiale valgt blant nikkel, jern, titan, kobolt, krom, zirkonium eller kombinasjoner derav. Videre dannes et slikt lag av intermetallisk  
35 forbindelse fordelaktig ved påføring på toppen av cellebunnen av en kombinasjon av enten aluminiumpulver, folie, nett eller porøst legeme, slik som et skum på toppen av en folie, nett eller et porøst legeme av det ytterligere materiale, eller

motsatt. Oppvarming av de to metaller før eller under forvarming av cellen initierer en spontan reaksjon for produksjon av en intermetallisk forbindelse. Vanligvis tas et slikt lag deretter ut med det produserte smeltede aluminium  
5 før eller under begynnende normal drift av cellen.

Bruken av NiAl eller Ni<sub>3</sub>Al som et intermetallisk lag er særlig fordelaktig. For eksempel er NiAl bemerkelsesverdig stabil ved eksponering mot varme, idet smeltepunktet er ved ca. 1600 °C og forbindelsen frembyr videre gode mekaniske  
10 egenskaper.

Et ytterligere påført beskyttende oppstartlag på katodeoverflaten kan oppnås i det minste delvis fra en borholdig løsning som danner et glasslag. Borløsningen kan fremstilles av boroksid, borsyre eller tetraborsyre i en  
15 vandig, ikke-vandig eller vandig løsning inneholdende organiske forbindelser, slik som etanol, etylenglykol, glyserin, vann eller blandinger derav. Løsningen kan eventuelt omfatte partikulært metall som øker konduktiviteten i laget. Det ble oppnådd gode resultater med en blanding av aluminium  
20 og eventuelle borider og/eller karbider av metaller valgt blant aluminium, titan, krom, vanadium, zirkonium, hafnium, niob, tantal, molybden og cerium tilført til løsningen. Påføring av et borholdig lag dekket med mange aluminiumfolier ble også testet med vellykket resultat.

25 Alternativt kan et ytterligere påført beskyttende oppstartlag på katodeoverflaten oppnås i det minste delvis med en polymer eller polymerforløper, slik som polyuretan, etylenglykol, polyetylenglykol, harpikser, estere, eller vokser. Som beskrevet ovenfor kan den elektriske ledningsevne til et slikt lag økes ved å tilføre partikulært ledende  
30 materiale, eventuelt blandet med borider og/eller karbider.

Et videre alternativ er å danne et ytterligere beskyttende oppstartlag på katodeoverflaten av en vandig og/eller ikke-vandig løsning inneholdende fosfater av  
35 aluminium, slik som monoaluminiumfosfat, aluminiumfosfat, aluminiumpolyfosfat, aluminiummetafosfat og blandinger derav, for eksempel oppløst i vann. Et slikt beskyttende oppstartlag dekkes fordelaktig med mange folier av aluminium som beskrevet

ovenfor.

Når et ytterligere beskyttende oppstartlag oppnås i det minste delvis fra en kolloidløsning, velges kolloidet fortrinnsvis blant kolloidalt alumina, silika, yttriumoksid, ceriumoksid, thoriumoksid, zirkoniumoksid, magnesia, litiumoksid, monoaluminiumfosfat, ceriumacetat eller en blanding derav. Kolloidløsningen danner vanligvis en gel under forvarming av cellen og beskytter katoden og det aluminiumfuktbare ildfaste belegg dersom dette er til stede, under denne kritiske oppstartsfasen. Eventuelt kan kolloidet fra oppstartlaget være i det minste delvis innbefattet i katodeoverflaten eller det aluminiumfuktbare belegg.

Et slikt ytterligere beskyttende oppstartlag inneholder fordelaktig en partikulær leder, slik som partikulært aluminium, nikkel, jern, titan, kobolt, krom, zirkonium, kobber og kombinasjoner derav, for å bedre konduktiviteten i oppstartlaget og i tillegg for å unngå ujevn strømfordeling. På samme måte kan et beskyttende oppstartlag omfattende kolloidalt alumina benyttes i kombinasjon med minst én føyelig folie av aluminium med tykkelse mindre enn 0,1 mm. For eksempel kan én eller flere aluminiumfolier anordnes lagvis med kolloidalt alumina.

Som beskrevet tidligere blir det beskyttende materiale enten nært sammenføyd eller ført i nær kontakt med den porøse overflate på det aluminiumfuktbare ildfaste belegg, og kan være delvis (eller helt) permanent innbefattet i belegget eller delvis eller helt fjernet ettersom cellen når sin stabile driftstilstand.

Tilsatser slik som partikulært aluminium, eller borider og/eller karbider, kan tilføres til ethvert beskyttende oppstartlag beskrevet ovenfor, før forvarming av cellen. Slik tilsats øker den beskyttende virkning av den midlertidige beskyttelse. Boridene og/eller karbidene kan velges blant følgende metaller: aluminium, titan, krom, vanadium, zirkonium, hafnium, niob, tantal, molybden og cerium.

Tilsvarende kan føyelige folier eller tykkere tynnplater av aluminium påføres på toppen av ethvert

beskyttende oppstartlag beskrevet ovenfor.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan varme genereres i det ledende materiale for å forvarme cellebunnen, ved å lede elektrisk strøm via anodene gjennom ledende materiale slik som motstandskoks inn i cellebunnen, for å oppvarme cellen ved Joule-effekten.

For denne konfigurasjon har den midlertidige beskyttelse fortrinnsvis god elektrisk ledningsevne. Konduktiviteten av et lag kan imidlertid økes ved å tilføre ledende materiale slik det er beskrevet ovenfor. For eksempel kan aluminiumpulver innbefattes i et materiale uten ledningsevne eller ved dårlig ledningsevne, og derfor kan også tykke lag basert på materiale med dårlig ledningsevne benyttes.

Når den elektriske motstandsoppvarming benyttes kan et relativt tykt lag av folier eller tynnplater av aluminium, vanligvis fra 1 til 5 mm tykt, fortrinnsvis 3 til 5 mm, plasseres mellom hver anode og den midlertidige beskyttelse, særlig på toppen av den midlertidige beskyttelse. Dette tykkere lag av aluminium tjener som kjent til å understøtte jevn fordeling av elektrisk strøm, og derfor til å unngå "hot spots".

Alternativt kan cellebunnen forvarmes med flammebrennere gitt at forhåndsregler tas for å unngå direkte kontakt av flammen med et tynt beskyttende oppstartlag, for eksempel ved å dekke med et lag av koks eller annet varmeledende materiale. Denne metode tilbyr fordel ved ikke å være avhengig av elektrisk konduktivitet av materialene som er involvert.

En annen metode for å oppvarme cellen under oppstartsprosedyren, som ikke er avhengig av materialet som er involvert, innebærer strålingsteknikker. En lyskilde kan benyttes for å overføre varme til cellen i form av lysbølger. De foretrukne utstråle bølgelengder korresponderer med det infrarøde spektrum. Denne teknikk medfører fordel ved at det unngås forurensning av cellen med uønskede elementer, slik som ved bruk av flamme eller karbonmotstandsteknikken.

Videre kan laget av koks eller annet ledende

materiale blandes med og/eller dekkes med en halidbasert elektrolytt med smeltepunkt i området 660-760 °C. Smeltet kryolitt tilføres til cellen når temperaturen i cellen overskrider smeltepunktet til den halidbaserte elektrolytt tilført til det ledende materiale. Denne halidbaserte elektrolytt kan blandes med eller dekkes med et lag av ledende materiale, slik som koks.

Beskyttende oppstartlag kan eventuelt utvides til å dekke andre komponenter, slik som cellens sidevegger. Beskyttelsen kan også utvides til å strekke seg høyere enn nivået som den fluoridbaserte smelte når under normal bruk av cellen.

Flere metoder er tilgjengelige for å påføre beskyttende oppstartlag på cellebunnen. Når forløperen til et lag er i væskeform kan forskjellige påmalingsmetoder benyttes, slik som ved bruk av beskytter, ruller eller påsprøytingsteknikker. I tilfellet med en metallisering kan varmpåsprøyting benyttes for å påføre smeltet metall.

Dampavsetningsteknikker, slik som kjemisk dampavsetning (CVD) eller fysikalsk dampavsetning (PVD), kan benyttes, eller plasmaspøyting. Kjemisk- eller elektroavsetning kan fordelaktig benyttes tatt i betraktning det elektrolytiske celled miljø.

Når en folie innbefattes i det beskyttende lag, slik som en aluminiumfolie, kan den sikres på cellebunnen ved bruk av klebende påføring eller varmpressing, som gir gode resultater også for pulverformede forløpere.

Alle disse teknikker for påføring av den midlertidige beskyttelse på cellebunnen kan fordelaktig utføres ved bruk av en automatisk anordning, slik som for eksempel et apparat som beskrevet i den internasjonale patentsøknad WO 98/20188 (Sekhar/Berclaz). Imidlertid kan det vurderes andre systemer, slik som en angulær- (sylindrisk eller SCARA) eller parallelltype robot. Delvis automatiserte systemer kan også benyttes.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av aluminium. Fremgangsmåten omfatter to trinn, nemlig en oppstartsprosedyre med en

midlertidig beskyttelse slik det er beskrevet ovenfor, etterfulgt av produksjon av aluminium ved elektrolyse av alumina oppløst i en fluoridbasert smelte.

#### 5 Kort beskrivelse av tegningen

Figur 1 er et skjematisk snitt av en del av en celle for elektrolytisk fremstilling av aluminium, anordnet for å utføre fremgangsmåten for oppstart i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

10

#### Detaljert beskrivelse

Figur 1 viser en del av en celle for elektrolytisk aluminiumproduksjon, omfattende en katodecellebunn 1, for eksempel av karbon, belagt med et aluminiumfuktbart ildfast materiale 2, især et slurry-påført titandiboridbelegg som beskrevet i patentskrift US 5651874 (Sekhar/de Nora). Belegget 2 er dekket med en midlertidig beskyttelse 3, for eksempel et par tynne aluminiumfolier hver med tykkelse 0,04 mm, hvilke beskytter mot skade av kjemisk og/eller mekanisk opprinnelse på det aluminiumfuktbare belegg 2 under oppstartsprosedyren. Alternativt kan andre beskyttende lag påføres, for eksempel dem beskrevet i eksemplene II til IV nedenfor. På den midlertidige beskyttelse 3 er det påført et tykt lag av aluminium 4 (dvs. med tykkelse 4 mm). Aluminiumplaten 4 er dekket med en motstandskoks 5 opp til bunnen av anoden 6 som vender mot katoden. Motstandskoksen 5 kan strekke seg langs den midlertidige beskyttelse eller kan være begrenset til å være under anoden 6, slik det er indikert ved stiplet linje 5a. Den midlertidige beskyttelse 3 strekker seg opp en skråkant 7 som kobler katodecellebunnen 1 til cellens sidevegg 8, hvorpå det er plassert størknet aluminaholdig kryolitt 9. Den midlertidige beskyttelse 3 og aluminiumtynnplaten 4 er vist ute av skala på Figur 1.

Når strøm ledes fra anoden 6 til katoden 1 via motstandskoks 5 og den tykkere aluminiumtynnplate 4 og aluminiumfoliene 3, genereres varme hovedsakelig i motstandskoksen 5. De tykkere aluminiumtynnplater 4 hjelper til å unngå "hot-spots" slik det er beskrevet i kjent teknikk.

Varmen dannet i motstandskoksen 5 gjør at aluminiumtynnplaten 4 og foliene 3 og deretter den størknede kryolitt 9 smelter og fyller cellen. Nærværet av de tynne folier av aluminium 3 som kommer i nær kontakt med det aluminiumfuktbare belegg 2 under 5 forvarmingen av cellen, forhindrer at smeltet kryolitt kommer i kontakt med belegget 2.

Når smeltet kryolitt helt dekker cellebunnen opp til nivået for anodebunnen 6, kan elektrolyse av alumina oppløst i den smeltede kryolitt begynne. Uttak av frie elementer som 10 skriver seg fra tynnfoliene av aluminium 3, aluminiumtynnplaten 4 og motstandskoksen 5, finner sted før eller under begynnende normal drift av cellen.

Egnetheten av oppfinnelsen demonstreres ved de etterfølgende laboratorieforsøk:

15

#### Eksempel I (sammenlignende)

For å vise oksidasjonen av  $TiB_2$  i  $TiO_2$  og  $B_2O_3$ , ved tilføring i et kolloid på cellebunnen, ble følgende laboratorieforsøk utført.

20

Plater (ca. 20 x 40 x 3 mm) av et aluminiumfuktbart beleggingsmateriale ble fremstilt ved begitting av 14 ml kolloidalt alumina, 12 ml kolloidalt silika og 50 g  $TiB_2$ -pulver på et porøst gipssubstrat.

25

En plate ble veid, underkastet varmebehandling i luft ved 800 °C i 15 timer i en ovn, og veid på ny etter avkjøling. Under disse betingelser, som simulerer de oksiderende forhold under celleoppstart, var vektøptaket som skyldes oksidasjon av  $TiB_2$ -komponentene for derved å danne  $TiO_2$  og  $B_2O_3$ , 0,69 g eller ca. 12 % av det totale  $TiB_2$ -innhold.

30

#### Eksempel II

En tilsvarende prosedyre ble gjennomført som ved det foregående eksempel, men med  $TiB_2$ -belegget beskyttet med folier av aluminium.

35

En plate som i Eksempel I ble innhyllet i tre lag aluminiumfolie (tykkelse 0,02 mm) og underkastet samme behandling som ved det foregående eksempel. Vektøptaket, tatt i betraktning oksidasjonen av aluminium, ble funnet å være 5

%, hvilket derved demonstrerer virkningen av det beskyttende lag mot oksidasjon.

### Eksempel III

5                   For å demonstrere virkningen av et beskyttende lag som skriver seg fra en aluminiumpåmaling, ble følgende test gjennomført.

10                   En plate som i Eksempel I ble metallisert på alle overflatene ved påsprøyting av et aluminiumpulver ( $< 1 \mu\text{m}$ ) i suspensjon i en organisk bærer og syntetisk harpiks, tre ganger, med tørking ved romtemperatur etter påføring av hvert lag, inntil det ble dannet et lag med tykkelse 80-100  $\mu\text{m}$ . Den belagte prøve ble underkastet samme behandling som i det første eksempel. Vektopptaket, tatt i betraktning oksidasjonen  
15 av aluminium, ble funnet å være 2 %, hvilket derved demonstrerer virkningen av det beskyttende lag mot oksidasjon.

### Eksempel IV

20                   Sluttelig ble virkningen av en kombinasjon av en aluminiumfolie og en polymer testet på samme måte som ved foregående eksempler.

25                   En plate som i Eksempel I ble belagt ved påmaling på alle overflater med ett lag av polyuretan i et organisk løsemiddel, og en aluminiumfolie (tykkelse 0,06 mm) ble påført på toppen umiddelbart etter, slik at aluminiumfolien ble grundig festet etter at polyuretanløsningen hadde tørket ut. Den belagte prøve ble underkastet samme varmebehandling som ved Eksempel I. Vektopptaket ble funnet å være 0,5 %, hvilket demonstrerer virkningen av det beskyttende lag mot oksidasjon.

30

P a t e n t k r a v

5 1. Fremgangsmåte for oppstart av en celle for elektrolytisk fremstilling av aluminium ved elektrolyse av alumina oppløst i en fluoridbasert smelte slik som kryolitt, hvor cellen omfatter en katode på hvilken det under drift produseres aluminium og dannes et lag eller et bad derav, hvor  
10 fremgangsmåten omfatter å påføre ett eller flere aluminiumholdige oppstartlag på katodeoverflaten etterfulgt av forvarming av cellen, hvor det aluminiumholdige oppstartlag midlertidig beskytter katodeoverflaten under oppstart,  
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte aluminiumholdige oppstartlag påføres på katodeoverflaten før celleoppstart, og omfatter minst én av:

- en føyelig folie av aluminium med en tykkelse mindre enn 0,1 mm, hvilken under forvarming av cellen kommer i og forblir i nær kontakt med katodeoverflaten og er  
20 nært tilpasset nevnte overflate
  - en aluminiumholdig metallisering som forblir i nær kontakt med katodeoverflaten under forvarming av cellen,
- for således midlertidig å beskytte katoden mot kjemisk angrep  
25 ved reaksjon med gasser og/eller fluider slik som smeltet elektrolytt under celleoppstart.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at oppstartlagene på  
30 katoden fjernes ved å vaske bort oppstartlagene og/eller permanent integrere i det minste en del av oppstartlagene inn i katodeoverflaten ved normal stabil drift av cellen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,  
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at katoden fremstilles av karbonholdig materiale, elektrisk ledende karbonfritt materiale, elektrisk ikke-ledende karbonfritt materiale, eller kombinasjoner derav.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre  
5 oppstartlag på et belegg av aluminiumfuktbart ildfast  
materiale, især et ildfast hardmetallborid slik som et ildfast  
hardmetallborid påført i en kolloidal bærer, hvilket danner  
katodeoverflaten.
- 10 5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de  
foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den minst ene føyelige  
folie av aluminium har en tykkelse fra 0,03 til 0,05 mm.
- 15 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den føyelige  
aluminiumfolie i det minste oksideres delvis og i det minste  
delvis innbefattes i katodeoverflaten som alumina.
- 20 7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående  
krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre  
en metallisering av aluminium eller en metallisering  
omfattende minst ett ytterligere metall valgt blant nikkell,  
25 jern, titan, kobolt, krom, vanadium, zirkonium, hafnium, niob,  
tantal, molybden, cerium og kobber, hvor det minst ene metall  
foreligger i en legering omfattende aluminium eller i en  
intermetallforbindelse omfattende aluminium.
- 30 8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at metalliseringen oppnås  
med metallisk pulver påført i en vandig eller ikke-vandig  
væske, eller i en vandig væske inneholdende organiske  
forbindelser, især en polymer, slik som polyuretan,  
35 etylenglykol, polyetylenglykol, harpikser, estere eller  
vokser.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 8,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metalliseringen er en intermetallisk forbindelse omfattende aluminium og minst ett ytterligere metall valgt blant nikkel, jern, titan, kobolt, krom og zirkonium, slik som NiAl eller Ni<sub>3</sub>Al.

5

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den intermetalliske forbindelse oppnås ved å påføre aluminium i form av et pulver, et sjikt, et porøst legeme eller et gitter, på et sjikt, et  
10 porøst legeme eller et gitter av det ytterligere metall, eller omvendt.

11. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett ytterligere oppstartlag på katodeoverflaten, hvor det ytterligere oppstartlag oppnås i det minste delvis av en borholdig løsning som danner et glasslag, slik som en løsning inneholdende boroksid, borsyre eller tetraborsyre, og især en  
20 løsning omfattende en borforbindelse oppløst i et løsemiddel valgt blant metanol, etylenglykol, glyserin, vann og blandinger derav.

12. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående  
25 krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett ytterligere oppstartlag på katodeoverflaten, hvor det ytterligere lag oppnås i det minste delvis fra en polymer eller en polymerforløper, slik som en polymer valgt blant  
30 polyuretan, etylenglykol, polyetylenglykol, harpikser, estere eller vokser.

13. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett ytterligere oppstartlag på katodeoverflaten, hvor det ytterligere lag oppnås i det minste delvis fra en løsning omfattende fosfater av aluminium, især fosfater av aluminium

valgt blant monoaluminiumfosfat, aluminiumfosfat, aluminiumpolyfosfat, aluminiummetafosfat og blandinger derav.

14. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett ytterligere oppstartlag på katodeoverflaten, hvor det ytterligere lag oppnås i det minste delvis fra en kolloid løsning som geldannes under forvarming, især et kolloid valgt  
10 blant kolloidalt alumina, silika, yttriumoksid, ceriumoksid, thoriumoksid, zirkoniumoksid, magnesia, litiumoksid, monoaluminiumfosfat, ceriumacetat eller blandinger derav.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at kolloidløsningen omfatter en partikulær leder, især en leder valgt blant aluminium, nikkel, jern, titan, kobolt, krom, zirkonium, kobber og kombinasjoner derav.

20 16. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter i det minste ett oppstartlag inneholdende karbider og/eller borider av metaller, især metaller valgt blant aluminium, titan, krom,  
25 vanadium, zirkonium, hafnium, niob, tantal, molybden og cerium.

17. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett oppstartlag inneholdende partikulært aluminium.

18. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett tykkere tynnplatelag av aluminium med tykkelse 1 -5 mm på toppen av oppstartlaget.

19. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at hvert påført oppstartlag er elektrisk ledende, hvor oppstartlagene er  
5 dekket med et lag av elektrisk ledende materiale, hvor varme genereres ved å føre elektrisk strøm via anoder gjennom det ledende materiale og det ledende oppstartlag i cellebunnen for å varme cellen ved Joule-effekten.
- 10 20. Fremgangsmåte ifølge krav 19,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det ledende materiale inneholder koks.
21. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-18,  
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at cellebunnen forvarmes med flammebrennere.
22. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-18,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at cellebunnen forvarmes  
20 ved infrarød bestråling.
23. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 4-22 ved avhengighet av krav 4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det aluminiumfuktbare  
25 ildfaste belegg beskyttet med minst ett oppstartlag dekkes med en halidbasert elektrolytt med smeltepunkt i området 660-760 °C, hvor den fluoridbaserte smelte tilføres til cellen når temperaturen i cellen overskrider smeltepunktet til den halidbaserte elektrolytt tilført til det konduktive materiale.  
30
24. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett oppstartlag strekker seg opp på sideveggene i cellen.  
35
25. Fremgangsmåte ifølge krav 24,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett oppstartlag strekker seg over nivået for den fluoridbaserte smelte under

normal drift av cellen.

26. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett oppstartlag påføres før oppstart som en metallisering på katodeoverflaten ved bruk av påmalingsmetoder, slik som med koster, ruller eller med sprøyte.

10 27. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre før oppstart minst ett oppstartlag som en metallisering ved varmpåsprøyting av smeltet metall.

15

28. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre før oppstart minst ett oppstartlag som en metallisering ved CVD, PVD, plasmapåsprøyting, elektroavsetning, kjemisk avsetning, klebende påføring eller varmpressing.

29. Fremgangsmåte et hvilket som helst foregående krav,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å påføre minst ett oppstartlag med et automatisert eller delvis automatisert system.

30. Fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av aluminium,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en celleoppstartsprosedyre som beskrevet i et hvilket som helst foregående krav, etterfulgt av produksjon av aluminium ved elektrolyse av alumina oppløst i en fluoridbasert smelte.

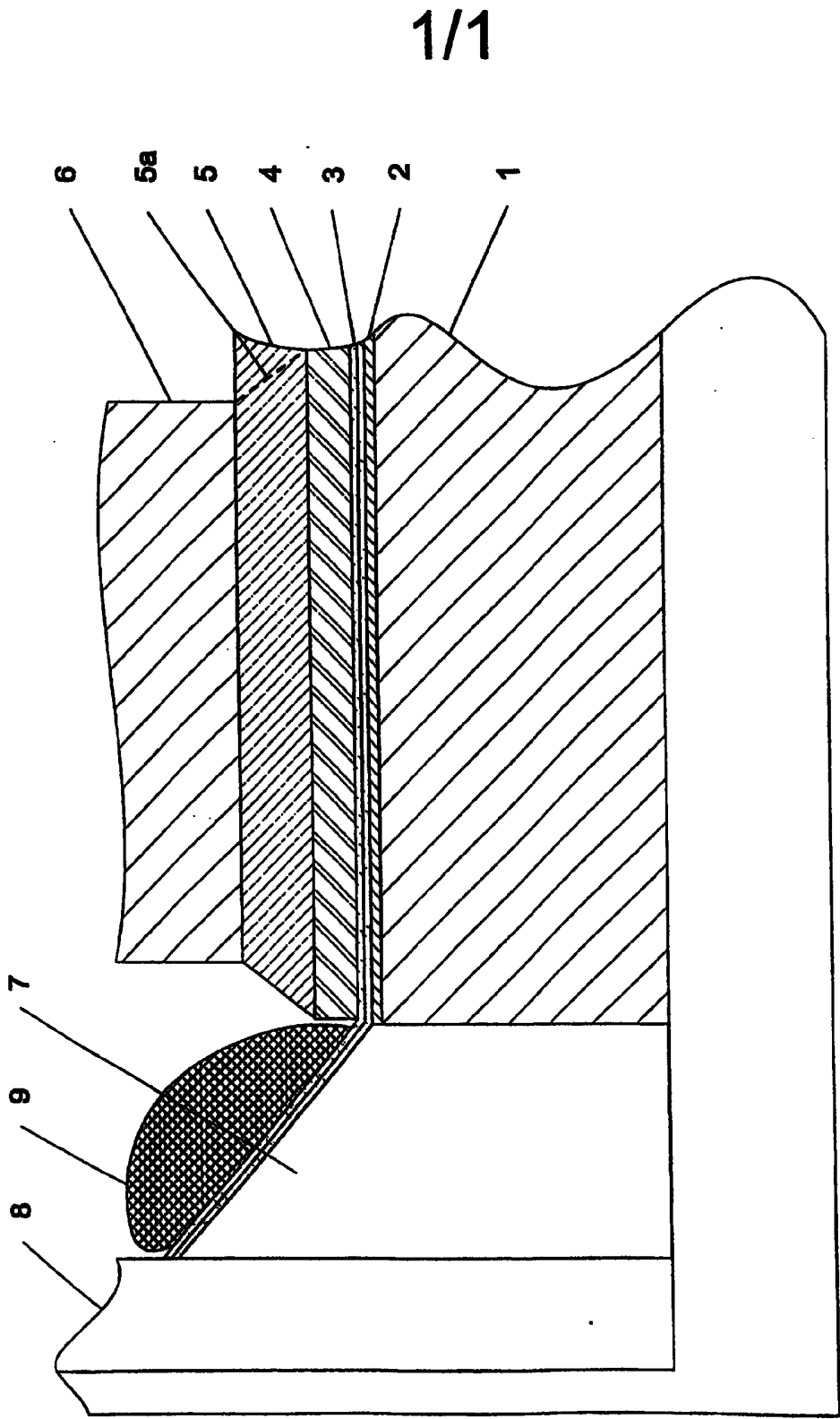


FIG. 1