

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ny dreneringskatodecelle for elektrolytisk reduksjon av aluminiumoksyd til aluminium i et kryolittbasert bad inneholdende aluminiumoksyd. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen en aluminiumproduserende elektrolysecelle hvor badelektrolytten er basert på natrium-
5 kryolitt, hvor problemene som skyldes redusert anode-til-katode-avstand som oppstår i de tidligere dreneringskatode-celler er løst ved at det induseres en spesiell type badstrøm i ACD-gapet der tilførselen av aluminiumoksyd lettes, på samme måte som fjernelsen av gassformige produkter, og det
10 gjøres lettere å tappe av det produserte metall. Drift av forsøkelektrolysecellen har vist at det er mulig å tilveiebringe en rikelig tilførsel av oppløst aluminiumoksyd til elektrolysesonen, selv ved meget liten avstand mellom anode og katode.

15 En vanlig type elektrolysecelle for fremstilling av aluminium er den klassiske Hall-Heroult-utførelsen, som benytter karbonanoder og en i hovedsak flat karbonfôret bunn som fungerer som en del av katodesystemet. Det benyttes en
20 elektrolytt i denne fremstillingen av aluminium ved elektrolytisk reduksjon av aluminiumoksyd, elektrolytten består hovedsakelig av smeltet kryolitt med oppløst aluminiumoksyd, og kan inneholde andre materialer som f.eks. kalsiumfluorid, aluminiumfluorid, og andre metallfluoridsalter. Smeltet
25 aluminium som oppstår ved reduksjon av aluminiumoksyd får vanligvis akkumulere i bunnen av beholderen som utgjør elektrolysecellen, som en pute eller en dam av smeltet metall over den karbonfôrede bunnen, og utgjør derved en flytende metallkatode. Karbonanoder som strekker seg inn
30 i beholderen, og kommer i kontakt med den smeltede elektrolytten, justeres relativt til den flytende metallkatode. Strømsamlerstenger, som f.eks. stål, er oftest støpt inn i den karbonfôrede cellebunnen, og fullstendiggjør koplingen til katodesystemet.

35 Selv om design og størrelser på Hall-Heroult-elektrolytiske celler varierer, har alle en relativt lav energivirkningsgrad, som varierer fra 35 til 45% avhengig av cellegeometri og drifts-

forhold. Mens det teoretiske effektbehov for fremstilling av 1 kg aluminium er ca. 6,3 kWh, ligger effektforbruket i praksis i området fra 13,2-18,7 kWh/kg, med et industrielt gjennomsnitt på ca. 16,5 kWh/kg, med et industrielt
5 fra teoretisk energiforbruk skyldes spenningstap i elektrolytten mellom anode og katode. Følgelig har man studert muligheten for å redusere anode-katode-avstanden (ACD). Fordi den smeltede aluminiumputen som tjener som cellekatoden kan være uregelmessig og variabel i tykkelse på grunn av
10 elektromagnetiske effekter og sirkulasjonen i badet, har tidligere praksis foreskrevet at ACD bør holdes på en trygg verdi fra 3,5 til 6 cm, slik at man er sikret en relativt høy strømvirkningsgrad, og unngår direkte kortslutning mellom anoden og metallputen. Slike gap-avstander gir spenningsfall
15 på 1,4-2,7 V, som kommer i tillegg til den energi som kreves for selve den elektrokjemiske reaksjonen (2,1 V, basert på entalpi og frienergieregninger). Følgelig har stor innsats vært rettet mot å utvikle en mer stabil aluminiumpute, slik at ACD kan reduseres til mindre enn
20 3,5 cm med tilhørende innsparinger i energi.

Ildfaste, harde materialer (RHM), som f.eks. titandiborid, har vært studert i noen tid for bruk som katodeoverflater i form av tegl, men inntil nylig har vedhengende RHM-tegl
25 eller overflatebelegg ikke vært tilgjengelig. Det er kjent at titandiborid er ledende, det har dessuten den unike egenskap at det fuktes av flytende aluminium, og muliggjør således dannelsen av meget tynne aluminiumfilmer. Bruken av en meget tynn aluminiumfilm som renner nedover en skrånende
30 katode dekket med en RHM-overflate, til erstatning for den ustabile smeltede aluminiumputen i tidligere teknikk, er foreslått som et middel til å redusere ACD, og derved forbedre virkningsgraden, og redusere spenningstapet. Tidligere forsøk har imidlertid ikke ført frem, fordi de
35 tilgjengelige RHM-overflatene ikke har vært fyldestgjørende, og fordi man ikke har løst problemet med å fremskaffe tilstrekkelig tilførsel av oppløst aluminiumoksyd til den

begrensede ACD (så liten som 1,5 cm). Problemene med utilstrekkelig tilførsel av aluminiumoksyd skjer ved minimal ACD, og omfatter store og vedvarende anode-effekter. Over-tilførsel av aluminiumoksyd for å unngå disse problemene resulterer i avsetning av slam, som kan tette igjen cellen og hindre dens drift.

En alternativ fremgangsmåte for å redusere energiforbruket har vært å smelte aluminium fra aluminiumklorid istedenfor aluminiumoksyd. Denne fremgangsmåten for fremstilling av aluminium krever 30-40% mindre elektrisk kraft enn konvensjonell elektrolyse. Ved denne fremgangsmåten benyttes den vanlige Bayer-prosessen for å overføre bauxitt til aluminiumoksyd, som så overføres til aluminiumklorid i et kjemisk anlegg, og deretter smeltes i en elektrolysecelle. I cellen brytes aluminiumklorid ned til aluminium, som tappes av, og klor, som kan resirkuleres tilbake til det kjemiske anlegg for fremstilling av mer aluminiumklorid. Slike teknikker benytter en gjennomstrømningsreaktor som har bestandige anoder. De aluminiumproduserende cellene i denne fremgangsmåten er imidlertid uforenelige med Hall-Heroult-typen celler, og kan ikke ettertilpasses til et eksisterende aluminiumanlegg. Kloridprosessen krever derfor store investeringer i en fullstendig ny installasjon. Den foreliggende oppfinnelse muliggjør i større grad betydelige energiinnsparinger i et ettertilpasset anlegg, og fjerner behov for fullstendig nye installasjoner. Det er mot denne bakgrunn av den foreliggende oppfinnelse ble utviklet.

Det er en hensikt med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedret aluminium-elektrolysecelle, hvor bad-elektrolytten er basert på natriumkryolitt, som har forbedret elektrisk virkningsgrad. Det er således en hensikt ved den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en basiscelle for fremstilling av aluminiummetall fra aluminiumoksyd som kan brukes i et enkelt-cellesystem, eller et fler-celle-

system, som er økonomisk fordelaktig både med hensyn til konstruksjon og drift.

Det er en hensikt med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en celleutførelse som gir en smalere ACD enn de tidligere utførelser, og dermed forbedret strømvirkningsgrad og spenningsfall, som kan ettertilpasses til eksisterende Hall-celle-installasjoner. Følgelig er det en hensikt ved den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en elektrolysecelle med en ACD på mindre enn 3 cm, hvor en tilstrekkelig aluminiumoksydtilførsel til anode-katode-gapet er sikret, uten at det kreves overtilførsel. Ytterligere hensikter med oppfinnelsen er å tilveiebringe en utforming av en aluminium-reduksjonscelle som innbefatter en gjennomstrømningskonfigurasjon, og en kontrollert atmosfære.

Disse, så vel som andre hensikter, som vil fremgå tydeligere på basis av det følgende, oppnås ved å tilveiebringe en celle hvor de enkelte prosesstrinn er skilt fra hverandre i størst mulig grad. En skrånende, fast katode benyttes til å forme anoden, som kan være enten av Søderberg-typen eller forbrent, som sammen med egnet valg av andre parametere som defineres her, induserer en slik badstrøm gjennom anode-katode-gapet at den riktige aluminiumoksydtilførsel til anoden tilveiebringes, uten ugunstig virkning på avtappingen av aluminiumproduktet i en samlebrønn. I en konfigurasjon forårsaker gasspumpevirkningen under anoden at badet strømmer gjennom cellen, inn i et tilførselskammer for cellen, ut av tilførselskammeret og tilbake til motsatt side av cellen. Flere individuelle celler av denne typen kan kombineres i tallrike konfigurasjoner, slik at systemet kan struktureres for de fysiske og økonomiske restriksjoner ved et hvilket som helst anlegg.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en dreneringskatodecelle for elektrolytisk reduksjon av aluminiumoksyd til aluminium i et kryolittbasert bad inneholdende aluminiumoksyd, kjennetegnet ved at den innbefatter:

et skall som har indre overflate foret med ildfaste materialer og karbonmaterialer, slik at det defineres et katodehulrom;

en katode som har minst en øvre overflate inneholdende et hårdt aluminium-fuktbart, ildfast materiale;

- 5 minst to anoder som strekker seg inn i katodehulrommet, og som begge har en nedre overflate i avstand fra nevnte øvre overflate av katoden i en anode-til-katode-avstand på 1 cm til 5 cm, hvilket definerer en anode-katode-avstand (ACD) og en strømningsvei mellom anode og katode hvor øvre katode-
 10 overflate og nevnte nedre anodeflate skråner fra horisontalplanet med fra 2° til 15°, slik at det tilveiebringes en nedre ende og en øvre ende av strømningsveien mellom nevnte anode og nevnte katode;
 en innretning i hulrommet for under drift å tilveiebringe en
 15 minimal badstrømningshastighet $Q(\text{celle})$ rundt i det minst en i det vesentlige horisontal badsirkulasjonskrets for å sikre tilførsel av aluminiumoksyd for elektrolyseaksjonen hvori

$$20 \quad Q(\text{celle}) (\text{cm}^3/\text{sek.}) = (0,008) \frac{[\text{total cellestrøm (A)}]}{\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3}$$

(hvor $\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3$ er forskjellen i vekt-% Al_2O_3 i badet ved inngangen og utgangen av ACD-gapet)

ved at det tilveiebringes minst en returstrømkanal for å

- 25 fullføre sløyfen, hvor sløyfen innbefatter:

- (i) nevnte strømningsvei mellom anoden og katoden;
- (ii) minst en nedre kanal i fluidkontakt med den nedre enden av nevnte strømningsvei mellom anoden og katoden;
- 30 (iii) minst en øvre kanal i fluidkontakt med nevnte øvre ende av strømningsveien mellom anode og katode;
- (iv) minst en returstrømskanal i fluidkontakt med nevnte øvre kanal og nevnte nedre kanal;

returstrømskanalen, anbragt mellom nabo-anoder, har dimen-

- 35 sjonene h , w og L , hvor h er baddybden i cm ved et hvilket som helst gitt punkt, w er bredden av returkanalen i cm, og L er lengden av returkanalen i cm, og hvor h , w og L er bestemt ved relasjonen

168432

6

$$R_f(\text{cellekanal}) = \frac{(2h + w)L}{h^3 w^3}$$

5 hvor R_f er strømningsmotstanden i returstrømkanalen, og hvori maksimalverdien for $R_f(\text{cellekanal})$ er bestemt ved relasjonene

$$\frac{1}{[R_f(\text{celle})]^{1/2}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{[R_f(\text{cellekanal } i)]^{1/2}}$$

og

$$R_f(\text{celle}) = \frac{(X)(890^2)}{Q(\text{celle})^2}$$

15 og hvori (X) ligger i området fra $0,2 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$ til $230 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$ og hvor (X) er en geometrisk motstandsfaktor.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en elektrolyse-
 20 celle hvor katoden er slik arrangert og har en slik helling at anodegassene induserer en rikelig og tilstrekkelig strøm av berikede materialer mellom anoden og katoden, uten å hindre avtappingen av smeltet aluminium til en samlebrønn, eller ødelegge overflaten av det aluminium som tappes av
 25 slik at lavere strømvirkningsgrad forårsakes. Det bevirkes følgelig at badet flyter fra en beriket sone til en sone hvor badet er noe utarmet i aluminiumoksydinnhold. Badet kan utstyres med automatisk tilførsel av aluminiumoksyd i kontrollert mengde, for å forhindre tilsmussing eller
 30 anode-effekter.

Figur 1 viser en elektrolysecelle som har en omvendt V-formet katode, eller dobbeltskrånende katodekonfigurasjon, sett fra enden.

35 Figur 2 viser et cellekonsept ifølge foreliggende oppfinnelse, med enkeltskrånende katode, sett fra enden.

Figur 3 viser en gjennomstrømningsaluminiumsreduksjonscelle med enkeltskrånende katode og ytre påfylling sett fra enden.

Figur 4 viser en V-formet dreneringskatodecelle sett fra enden.

Figur 5 viser et utkast til en enkeltskrånende dreneringskatodecelle, som benytter et system for kontinuerlig aluminiumavtapping og separat påfylling og blandesone.

Figur 6 viser et utkast til et fler-cellesystem, som benytter flere enkeltstående dreneringskatodeceller i tandem.

Figur 7 viser et utkast til en enkeltskrånende dreneringskatodecelle som har partielle barrierer som begrenser badstrømningshastigheten.

Figur 8 viser et utkast til en celle som har to motstående skrånende katoder.

Figur 9(a) viser stigningen i en hydraulisk analog modell, sett fra siden, benyttet til å simulere gassutviklingen i en skrånende katodecelle.

Figur 9(b) viser normal badstrømning i ACD.

Figur 9(c) viser et område med reversert badstrøm i ACD, i nærheten av avtappingen av aluminiummetall.

Figur 9(d) viser et område med turbulent og avbrutt badstrøm, hvor det ikke finner sted noen nettostrømning av badmaterialet gjennom ACD.

Figur 10 viser en grafisk fremstilling av badstrøm som funksjon av katodehelning i cellesimuleringsmodellen under betingelser med stor strømningsmotstand.

Figur 11 viser en grafisk fremstilling av badstrøm som funksjon av katodehelning i cellesimuleringsmodellen under betingelser med midlere strømningsmotstand.

Figur 12 viser en grafisk fremstilling av badstrøm som funksjon av katodehelning i cellesimuleringsmodellen under betingelser med lav strømningsmotstand.

Figur 13 er et eksempel på et pumpeeffektivitet-strømningsmotstandsdiagram for en drenert katodecelle.

Figur 14 viser grafisk strømningsmotstand i returkanalen som funksjon av katodehelning.

Figur 15 utgjør et parameterdiagram for celledesign.

Figur 16 er et tverrsnitt av en forsøks elektrolysecelle med skrånende katode.

Figur 17 er en grafisk fremstilling av driftsstabiliteten oppnådd i tre forsøksceller.

Figur 18 viser sammenhengen mellom anode-katode-polariseringen og katodehelningen ved to strømtettheter.

5

Den foreliggende oppfinnelse består i anvendelse av en skrånende, dreneringskatode, som har en overflate av titandiborid eller et lignende hardt ildfast materiale, hvor skråningen eller avviket fra horisontalplanet velges slik at den bidrar til en kontrollert bevegelse av badet, hvor badbevegelsen er hydrodynamisk avhengig av spesifikke identifiserte kritiske parametere. Badbevegelsen kontrolleres slik at den medfører at tilstrekkelig aluminiumoksyd-rikt bad strømmer inn i mellomrommet mellom elektrodene i rommet like under anodeoverflaten, slik at anodeeffekter unngås, samtidig som avtappingen av aluminium ikke påvirkes. Det er således mulig å overvinne problemene med aluminiumoksydtilførsel, som f.eks. smussdannelse som skyldes overdreven tilsats til badet, vedvarende anodeeffekter som skyldes utilstrekkelig tilsats, og at det dannes fremspringende kanter, som påvirker badsirkulasjonen, som finner sted ved svært lave verdier av anode-katode-avstanden (ACD), muliggjort ved utviklingen av katoder med overflater av hardt ildfast materiale som benyttes uten den konvensjonelle metallputen.

25

Om man skal lykkes med en lavenergi-aluminiumsreduksjonscelle med dreneringskatode avhenger av to kritiske komponenter:

1) et varig RHM-katodemateriale, og 2) muligheten for å kontrollere og optimalisere badstrømmen gjennom det trange anode-katode-gapet (ACD). Pågående forsøk i produksjonsceller tyder på at det er utviklet et material som tilfredsstiller det første kravet.

30

Studier hvor man har benyttet en vannmodell for å simulere de hydrodynamiske betingelser i ACD i en skrånende katodecelle, har nå gitt kriterier for celledesign som er nødvendige for at det andre kravet skal oppfylles. Resultater fra

35

vannmodellen er blitt verifisert i en elektrolysecelle i laboratoriestørrelse. Et antall celleutførelser, som f.eks. i forsøkene med Kaiser-DOE-skrånende TiB_2 -katode rapportert under kontrakt DE-AC03-76CS40215, og benyttet 5 i andre publiserte rapporter og patenter, faller utenfor foreliggende designkrav, og unnlater å ta opp avgjørende hydrodynamiske spørsmål, som man nå først ser omfanget av. Disse designkriterier innbefatter skråningen på katode-overflaten, ACD-avstanden, strømningsmotstanden for badstrømmen 10 på tilbakeveien, og anodestrømtetthet. Bare de to første av disse kriteriene er blitt vurdert i tidligere design, rapporter og patenter, mens de to siste kriteriene, og deres betydning, slås fast for første gang her.

15 Det er rotfestet i aluminiumelektrolysen at anodeflaten under elektrolysen stilles slik at den er tilnærmet parallell med katoden. En skrånende katode forårsaker at anoden får en tilsvarende helning. Som kjent foregår det en rikelig gassutvikling på anodeflaten på grunn av elektrolyseprosessen.

20 Det er også velkjent for aluminiumsreduksjonsceller av konvensjonell utførelse, med horisontale anode- og katodeflater, at gass som utvikles på anodeflaten går skrått (lateralt) ut under anodeflaten fra sentrum av cellen til det nærmeste 25 vertikale luftehull, hvor luftehullene generelt innbefatter de vertikale sideflatene av anoden. En skrånende anode kan enten lette eller hindre denne gassbevegelsen, avhengig av retningen på og størrelsen av helningen. En velegnet katode-, og derfor anode-, helning kan følgelig forårsake 30 at anodegassen beveger seg i en ønsket retning. Videre vil disse anodegassene drive badet nær anodeoverflaten i den samme ønskede retning, ved en velkjent virkning som også utnyttes i utførelsen av gassluftere og gasstrålepumper, så vel som boblekolonner. Denne driften kan suppleres 35 og økes (om nødvendig) ved annen pumpevirkning, f.eks. ved hjelp av en pumpe av egnet utforming.

Det er velkjent innen hydrodynamikken at strømmingen i et flytende system oppstår ved en balanse mellom driften av væsken og strømningsmotstanden innenfor delene i systemet, og at, avhengig av konfigurasjonen, hastigheten innen lokale områder av strømmen kan være i samme retning som, i noen tilfeller motsatt rettet, retningen av væskedriften. Det er et prinsipp ved foreliggende oppfinnelse at helningen, eller helningene, arrangeres slik at det oppnås balanse mellom de kreftene som driver oppdriftsboblene fra helningen og de kreftene som driver boblene sideveis under horisontale anoder på den ene siden, og strømningsmotstanden på den andre siden, slik at det oppstår en nettobevegelse i badet som gir den aluminiumoksydtilførsel som kreves. Den lokale hastigheten i badet nær anodeoverflaten er i ønsket retning, dvs. i den retning som de drivende gassboblene beveger seg. Som tidligere er konfigurasjonen plassert slik at den tilveiebringer badhastigheter nær katodeoverflaten i samme retning som nær anoden, ikke så stor hastighet at det forstyrrer avtappingen av aluminium på katoden, hvor aluminiumavtappingen skjer i motsatt retning til strømmen av gassbobler som driver badet. Med kilden for aluminiumoksydrikt bad plassert på en spesiell side av cellen, oppnås en badstrøm inn i rommet umiddelbart under anodeoverflaten når denne siden av anoden er lav og flaten skråner oppover fra denne siden. Skråningen må være tilstrekkelig stor til å overvinne, og reversere, den strøm av gass som ellers ville gå mot denne anodekanten fra de indre delene av anoden. Den nøyaktige konfigurasjon og valget av helningene kan varieres ved plasseringen av kilden for det aluminiumoksydrike badet. Denne kan være på en side, på begge sider, eller i sentrum av cellen, avhengig av størrelsen på cellen og den type anode som benyttes (forbrente eller Søderberg).

Man kan forestille seg alternative utførelser av oppfinnelsen hvor katode- (og derfor anode-) helningen er uniform over bredden av cellen, eller hvor helningen er variabel, i varierende former. Disse kan f.eks. innbefatte ulike, men konstante helninger i samme retning i de to halvdelene av et tverrgående snitt gjennom cellen, og også like men

motsatte helninger i disse to halvdelene (f.eks. en dobbelt-skrånende, omvendt V-konfigurasjon). Konseptet i denne oppfinnelsen kan anvendes for celler som har både forbrente og/eller Søderberg-anoder. Mens f.eks. den omvendte V-

5 konfigurasjonen kan være mest velegnet for celler hvor bredden er dekket av to forbrente anodeblokker, kan en slik konfigurasjon også anvendes med en Søderberg-anode i form av en vertikal bolt med luftehull i senteret. Ved en omvendt V-konfigurasjon kan tilførselen til cellen skje fra begge

10 sider, mens en V-konfigurasjon er mest velegnet for tilførsel i senteret. Tilsvarende kan en utførelse med helning bare i en retning (konstant eller variabel) foretrekkes anvendt, men oppfinnelsen er ikke begrenset til en enkel, monolittisk, uluftet Søderberg-anode hvor tilførselen skjer fra en side.

15 Valg av katodehelning for en spesiell anvendelse må gjøres kompatibelt med andre viktige parametere slik at de ønskede hydrodynamiske karakteristika oppnås. Disse parametrene er ACD-gapet, anodestrømtettheten, (strøm og anodeoverflate-

20 dimensjoner), og returmotstanden for badet (dvs. badreturkanalen eller passasjelengden, dypden, bredden og vegg-materialet). Den kontrollerte badstrømmen sikrer en tilstrekkelig tilførsel av aluminiumoksyd-rik elektrolytt til anodeflaten slik at store anodeeffekter unngås. Videre

25 fordeler er at overdreven gassakkumulering i ACD unngås, reduksjon av anode- og katodeoverspenningen, og at strømmen av aluminiumproduktet forstyrres i minimal grad.

Figur 1 viser en Søderberg-reduksjonscelle med vertikal bolt og sideinntak, sett fra enden, som benytter en katode

30 utført i form av en omvendt V med sentralt gassutslipp, og samleskinne. Katodeoverflaten, 6, skrånnes oppover fra cellesidene mot sentrum av anoden, 1, hvor anodegassen slippes ut igjennom gasshullet, 2, til et samlesystem (ikke vist). Samleskinnene, 4, er vist tilnærmet parallelle med

35 katodeoverflaten, 6, og er trukket tilbake for å la aluminium passere til samlebrønnen 5.

Vinkelen katodeoverflaten 6 danner med horisontalplanet bør være stor nok til å foranledige den ønskede badstrøm, men ikke så stor at den forårsaker betydelig deformasjon av boblene, eller badturbulens i anode-katode-mellomrommet, 7, eller andre begrensninger som beskrives nedenfor. Det er f.eks. observert at helningsvinkelen har en uttalt, og tidligere ubeskrevet, virkning på boblekonfigurasjonen og bevegelsen. Når anodeoverflaten står skrått i forhold til horisontalplanet, viser boblene større tendens til en langstrakt oval form, hvor den lange akse står loddrett på bevegelsesretningen for boblene oppover anodeskråningen. Forkanten av boblene danner en kam, eller øket tykkelse, når den relative hastigheten mellom boblene og væsken øker. Den fortykkede fremkanten kan gi mindre drivende kraft for boblefremdriften over et visst område av helningsvinkler, på grunn av øket motstand som skyldes forskyvninger og friksjon på grenseflaten. Det er observert at store bobler på anodeoverflaten utsettes for betydelig distorsjon og motstand ved en anodehelning på ca. 15° fra horisontalplanet. Egnede helningsvinkler er funnet å ligge i området fra 2 til 15° , selv om noe større eller mindre vinkler kan være brukbare for gitte cellebetingelser. En foretrukket helning er fra 5° til 10° fra horisontalplanet, en mer foretrukket helning er fra 6 til 8° . Den mest foretrukne katodehelning er funnet å være ca. 8° .

Katodeoverflaten, 6, kan være dekket med et elektrisk ledende materiale som fuktes av aluminium, som f.eks. TiB_2 , for å lette dannelsen av en tynn film av aluminium (eller aluminiumlegering) på katodeoverflaten. Mens overflater som inneholder titandiborid er foretrukket, har man overveiet bruk av andre harde, ildfaste materialer (RHM) som fuktes av aluminium, som f.eks. titankarbid, zirkoniumkarbid, zirkoniumdiborid eller blandinger av disse.

Aluminium renner fra den skrånende overflaten av katoden inn i en samle-avløpsbrønn som ligger på siden i cellen, 5, derved minimaliseres sannsynligheten for tilbakereaksjon som ville nedsatt strømvirkningsgraden, og avtappingsprose-

dyrene blir raskere, og uavhengige av andre celleoperasjoner. Denne tynne film av rennende aluminium er ufølsom overfor induuerte magnetfelt, dette er en stor forbedring sammenlignet med de tidligere konvensjonelle putene av smeltet aluminium. Videre vil den kontrollerte badbevegelsen, som beskrevet ovenfor, ikke hemme avtappingen.

Gassboblene, 8, som beveger seg langs den nedre skrånende kant av anoden, luftes etter behov, slik at boblene ikke blir overdrevent store, dvs. slik at de ikke dekker en betydelig del av anodeflaten, eller får svært stor utstrekning i mellomrommet mellom anode og katode. Overlufting bør imidlertid unngås, slik at den drivende kraft for badstrømmen ikke nedsettes betydelig i det trange området mellom anode og katode. Utlufting kan gjøres gjennom en spalte eller spalter eller gjennom ventilasjonsrør, kanaler, hull, etc., i anoden. Utluftingshull kan lages ved å sette rør gjennom elektrodemassen eller den plastiske sone i en Søderberg-anode, eller bakes inn i en forbrent karbonanode. Det bør bemerkes at en ikke-uniform fordeling av luftehullene i anoden, vil gi en ny fordeling av badstrømmen i cellen, for å kompensere for ikke-uniformiteten i badstrømmen.

Aluminiumoksyd kan tilsettes badet gjennom trakten 19, for å etterfylle det utarmede badet. Andre bestanddeler av badet kan naturligvis tilsettes samtidig. Pilen, 10, indikerer strømmen av aluminiumoksyd-rikt bad gjennom det smale området mellom anode og katode, 7, drevet av gassboblene 8, mens pilen 13 indikerer strømmen av aluminiummetall, som en tynn film, til avtappingsbrønnen 5.

Figur 2 viser en aluminiumreduksjonscelle som benytter en enkelt skrånende katode, sett fra enden. Den enkelt-skrånende katodeoverflaten, 6, gjør det mulig å bruke en rett samleskinne, 4, som gjør det mulig å opprettholde konstant avstand mellom den øvre katodeoverflaten og samleskinnen. Selv om det er visse fordeler i form av spenningsreduksjon hvis samleskinnene strekker seg ut fra begge sider av cellen, 22, er dette ikke nødvendig dersom den

dypere avløpsbrønn for aluminium, 5, er mer fordelaktig. Konfigurasjonen av denne cellen gjør det mulig å benytte mer eller mindre konvensjonelle konstruksjons- og installasjonsmetoder for plassering av samleskinnen. Helningen av katodeoverflaten, 6, må være tilstrekkelig til effektivt å bevege gassboblene opp langs anodeflaten, og til å la aluminium renne ned langs katodeflaten. Som vist kan overskudd av anodegassbobler, 8, som ellers kunne forårsake stor distorsjon av metallfilmen som flyter nedover katodeflaten, utluftes igjennom luftehullet i anoden, 2, til et gassoppsamlingssystem 3. Ved å benytte et mekanisk dekke over badet, 18, sikres fullstendig kontroll over bad-atmosfæren, og avdampingen til atmosfæren reduseres. Aluminiumoksyd tilsettes badet i mellomrommet mellom elektrodene, 21, ved hjelp av trakten 19. En automatisk kontroll, 20, kan benyttes for å oppnå eksakt riktig etterfylling. Tilsats av aluminiumoksyd, og andre bad-bestanddelene, på denne måte har flere fordeler. Etter at det forlater elektrolysesonen er badet for det første delvis utarmet på oppløst aluminiumoksyd, og gir dermed ideelle betingelser for rask oppløsning av aluminiumoksyd. Hvis noe aluminiumoksyd setter seg på bunnen av sidereservoaret, 24, vil det faktum at det ikke finnes noen metallpute eller brønn som kan dekke aluminiumoksydet gjøre det lettere å få det løst i det strømmende badet. Videre tilveiebringer returveien for badet ekstra tid til oppløsning og virker som en felle for uoppløst aluminiumoksyd for å sikre at bare et uforurenset bad sirkulerer inne i ACD-gapet. Mens tilsats av aluminiumoksyd på den side av cellen hvor metall-avløpsbrønnen er plassert, 5, kunne resultere i dannelsen av forurensninger under metallet i brønnen, og derved forårsake oversvømmelse og mulighet for direkte kortslutning ved metallet mellom anode og katode, unngås dette med den foreliggende løsning.

Figur 3 viser en gjennomstrømnings-aluminiumreduksjons-celle med enkeltskrånende katode sett fra enden. Katodevinkelen er som vist tilstrekkelig til effektivt å bevege anodegassboblene, 8, opp langs anodeflaten, 1, og til å la aluminiumet renne ned katodeoverflaten, 6, til aluminiumavløpsbrønnen,

5, som vist med pil 13. Luftehullene, 2, som kan være påkrevet, er vist i anoden, og kan være en spalte eller et mønster av luftehull. Selve anoden kan være av Søderberg- eller forbrent karbontype. Avløpsbrønnen for aluminium, 5, fører fortrinnsvis til et kontinuerlig tappesystem, som gir minst mulig forstyrrelser i cellen, som f.eks. variasjoner i putetykkelse. Luftehullene, 2, og tomme hulrom i badet, kan med fordel forbindes med et gassoppsamlings-system, 3. I gjennomstrømningscellen, etterfylles elektrolysebadet som vist utenfra, og strømmer gjennom badinnløpet 9, den veien som er vist ved pilene 10, gjennom anode-katoderommet 7, til badutløpet 11, ved dette punktet er elektrolytten blitt delvis utarmet på aluminiumoksyd ved elektrolysen.

I figur 4 vises en dobbeltskrånende dreneringskatode, eller V-formet katode. I denne konfigurasjonen besørges etterfyllingen av punkt-materne 27, som befinner seg ved den høyeste enden av katodeskråningen, selv om etterfyllingen også kan finne sted mellom de forbrente anodene, 1. Strømmen av aluminiummetall, 13, er nedover katodeoverflaten 6 til avløpsbrønnen 5, som med fordel kan være forbundet med et kontinuerlig avtappingssystem. Anodegassboblene 8 bevirker en strøm av badmateriale 10 langs den nedre overflate av anodene.

Figur 5 viser en skisse av en enkelt-celle, som innbefatter påfyllings- og blandingssoner. I figur 5 er anoden 1 utstyrt med en spalte for gassavløftning, 2. Katodeoverflaten, 6, er vist med aluminiumavløpsbrønnen, 5, som mater et kontinuerlig avtappingssystem, 14. Retningen for nettostrømmen av aluminiummetall er vist ved pil 13, mens retningen for nettostrømmen av kryolitten i badet er vist ved pilene 10. Etter passasje mellom anoden 1 og katodeoverflaten, 6, strømmer det delvis utarmede badet fra utløpet 11 til et tilførsels- og blandingsområde eller -sone, 16, hvor aluminiumoksyd etterfylles, 12. Etter etterfylling av aluminiumoksyd, resirkuleres kryolittbadet i elektrolysecellen i den retning som vises ved pilene 10. Tegningen viser bruk av en valgfri magnetpumpe for badsirkulering, 17, plassert nær innløpet 9, selv om en slik pumpe ikke betraktes

som nødvendig under de fleste betingelser. En barriere, 15, kan plasseres i returkanalen, 28, for å hindre tilbakestrømning og brudd i sirkulasjonen i utførelser som innbefatter en tilførsels- og blandingssone (16).

5 Figur 6 viser en skisse av et fler-cellesystem, som består av fire individuelle elektrolyseceller som drives i tandem. Systemet som vises innbefatter et kontinuerlig aluminiumavtappingssystem, 14, som tilveiebringer et konstant aluminiumnivå, og følgelig en mer stabil varmebalanse og et mer
10 stabilt badnivå. Konvensjonell diskontinuerlig metallavtapping kunne vært benyttet, men man måtte da gjort forholdsregler for å kompensere for de resulterende forandringer i badnivået. Dette ville gjøre det nødvendig å innbefatte et svingekammer for badet, et lavere nivå i aluminiumtilførsels/blan-
15 dingstanken, og en innretning for å regulere varmebalansen. Som vist i figur 5 tilsettes aluminiumoksyd og andre badbestanddeler, 12, til en tilførsels- og blandingssone, 16, og sirkuleres gjennom anode-katode-gapet i den retning som vises ved pilene 10. Bruk av en magnetisk sirkulasjons-
20 pumpe, 17, er valgfritt. Det dannede aluminium renner inn i aluminiumavløpsbrønnene, 5, og passerer i den retning som vises ved pilene 13 til det kontinuerlige metallavtappingssystemet 14. Tilbakestrømning av det utarmede badet forhindres ved barrierene 15.

25 Et system for tilførsel og oppløsning av aluminiumoksyd kan lett inkorporeres i enten et enkeltcellesystem eller et mer økonomisk flercellesystem. Et trekk ved det foreliggende systemet som gjør det mulig å drive det under
30 en kontrollert atmosfære, er en forseglet celletopp, derved reduseres materialproblemene i reaktoren, problemer med å kontrollere avtappingen, og varmetapene, selv om en forseglet topp ikke er påkrevet. Hvis denne utformingen utstyres med anodeoverflater som ikke tares bort, er resultatet
35 en komplett, tilsynsfri, flercelleenhet i et enkelt kar.

Figur 7 viser en aluminiumsreduksjonscelle, som benytter en enkeltskrånende katode. Figuren viser et kontinuerlig avtappingssystem for aluminium 14, som fjerner aluminium

fra cellen via avløpsbrønnen 5. Dette tilveiebringer et konstant aluminiumnivå i cellen og resulterer også i en mer stabil varmembalanse og et mer stabilt badnivå i cellen. En regulerbar partiell barriere, 25, benyttes om nødvendig for å begrense sirkulasjonshastigheten for badet i cellen i returkanalen 28. Den ønskede begrensning kan oppnås ved hjelp av barriereplater, bestående av en ikke-korroderende isolator, som f.eks. silisiumnitrid. Nødvendige anordninger for påfylling er ikke vist, men kan være av en hvilken som helst egnet type som diskutert tidligere.

10

Som tidligere antydnet kan en dobbeltskrånende katodecelle alternativt anvendes innen omfanget av den foreliggende oppfinnelse, som f.eks. har en omvendt V-konfigurasjon, som vist i figur 1, eller en V-form, som vist i figur 4, hvor det metalliske aluminium ville strømme nedover til metallavløpsbrønnen. Den enkeltskrånende katode, som skråner oppover mot den siden av cellen hvor aluminiumoksyd tilføres, som vist i figur 2, kan imidlertid betraktes som en foretrukket utførelse, siden denne utførelsen gjør rengjøring og annet vedlikehold av karet i cellen mye enklere, samtidig som selve cellekonstruksjonen forenkles.

Figur 8 viser et plansnitt gjennom en aluminiumsreduksjons-celle som benytter dobbelte enkeltskrånende katoder, dette illustrerer en annen alternativ utførelse av den foreliggende oppfinnelse. Strømmen av elektrolytt illustreres ved pilene 10, som indikerer en sirkulasjon mellom anoden 1, og katodeoverflaten, 6, gjennom en sone hvor etterfylling, 12, finner sted og gjennom ACD for nabo-anode-katodepar, som skråer i motsatt retning. Senterlinjen i cellen, 26, kan hensiktsmessig være avgrensningslinje for de to motsatt skråde katodene. For å sikre jevn og kontinuerlig sirkulering, er barrierene 15 og de partielle barrierene 25 tilstede for henholdsvis å forhindre tilbakestrømning av badet, og for å kontrollere sirkulasjonshastigheten for badstrømmen. Alle andre elementer på tegningen er som diskutert tidligere. Det bør bemerkes at denne konfigurasjonen representerer et alternativ til den tidligere foreslåtte V-formen

og omvendte V-formen, og kan hensiktsmessig benyttes med forbrante anoder heller enn Søderberg-anoder. Nok en utforming, som er spesielt egnet for forbrante anoder, har helningsvinklene for nabokatoder (og anodeoverflater) i samme retning, men vinklene har forskjellig størrelse.

5

Det bør bemerkes at selv om figurene ikke viser nærvær av sidekarmer og/eller skorper av frosset badmateriale, så kan den foreliggende oppfinnelse også anvendes på celler som innbefatter slike.

10

Pumpevirkningen av gassboblene, rettet oppover under en svak skrånende overflate, hvor væsken befinner seg i et tynt lag mellom den øvre overflaten og en parallell lavere, blir først demonstrert i et analogt hydraulisk forsøk.

15 Forsøket ble utført i vann ved romtemperatur, hvis kinematiske viskositet er tilnærmet lik den for smeltet kryolitt.

Med en overflatehelning på $2,5^\circ$, og en avstand mellom øvre og nedre overflate på 2,2 cm, ble det generert bobler på en porøs øvre overflate ved hjelp av luft med overtrykk, med en gassutviklingshastighet tilpasset den i en typisk høystrøms aluminium-elektrolysecelle, dette ga netto eller gjennomsnittlige væskehastigheter i mellomrommet mellom den simulerte anode og den simulerte katode i området 5-10 cm pr. sek. Det ble beregnet at disse hastighetene

20

25 var mer enn tilstrekkelige til å levere aluminiumoksyd i den hastighet som kreves for god drift av cellen ved normale aluminiumoksydkonsentrasjoner i kryolitten. Mens overflatehelningen i dette forsøket ikke måtte overvinne de motsatt rettede boblekraftene, som f.eks. skyldes magnetiske effekter, som ville være tilstede i en aluminium-elektrolysecelle med en horisontale anode, ble ikke desto mindre prinsippet for gassdrevet badsirkulering klart demonstrert.

30

35 Det ble funnet at den resulterende badsirkuleringen var kontrollert av balansen mellom boblenes pumpeeffekt i ACD-gapet og tilbaketrykket, eller strømningsmotstanden, mot badsirkulering gjennom returkanalene. Ytterligere resultater

og data ble oppnådd i en aluminium-elektrolysecelle og en hydraulisk analog modell i målestokk 1:20.

Den hydraulisk analoge modell ble konstruert for å simulere en gassutviklende anodeoverflate (ca. $1,11 \text{ m}^2$) plassert over en skrånende fast katodeoverflate. Denne utførelsen simulerte en aluminiumsreduksjonscelle med typisk "dreneringskatode" hvor arbeidsanoden er plassert over en skrånende, drenerings- TiB_2 -katodeoverflate. Studiene av vannmodellen ble foretatt med vann av romtemperatur. Strømningsmønstrene og hastighetene som ble observert i vannmodellen lignet de man ville vente seg i en full-skala-celle, siden de observerte strømninger hadde Reynolds-tall i det turbulente området (> 5000). I dette området er strømmingen hovedsakelig kontrollert av de fysiske dimensjoner av strømningskanalene og ikke av væskeegenskapene (f.eks. viskositeten). Et trykkluftkammer med en bunn bestående av porøse Alundum-plater (porediameter ca. $20 \mu\text{m}$) ble benyttet til å simulere en arbeidende anode som utvikler gass (f.eks. CO_2). En gasshastighet på $0,1778 \text{ cm/sek.}$ gjennom den porøse anodeplaten ble benyttet for å simulere en anodestrømtetthet på $0,68 \text{ A/cm}^2$ (gasshastigheten ble korrigert for forskjeller i temperatur og hydrostatisk trykk). Simulerte strømmer opptil ca. $1,4 \text{ A/cm}^2$ ble testet i denne modellen.

Utførelsen av modellen, sett fra siden i figur 9(a), simulerte halvdelen av cellen vist i figur 1. Sett ovenfra, simulerte modellen cellen som er vist i figur 7. Endeveggen ved den "øvre" enden av katoden tilsvarte et vertikalplan som gikk gjennom senterspalten eller luftehullet, 2. Figuren viser forbindelsen mellom slike parametere som f.eks. ACD, BFL, ϕ , h , h_0 , bredde av den nedre kanalen, og bredde av den øvre kanalen (definert nedenfor) og anoden (1), katodeoverflaten (6) og badet (29).

Følgende definisjoner benyttes for å beskrive parametrene i vannmodellen og i aluminiumsreduksjonsceller i full størrelse, relativt til den ønskede boblestrømmen oppover under den skrånende anodeflaten:

- BFL - dimensjonene av anodeflaten i boblestrømmens retning
(BLF er lik 122 cm i de fleste forsøk)
- BFW - anodeflatens dimensjon i retning loddrett på boblestrømmens retning (BFW er lik 61 cm i de fleste modell-
- 5 tester)
- ACD - den loddrette avstanden mellom de skrånende anode- og katodeoverflater, tilsvarende 7 i figur 2 (ACD ble variert fra 1 til 5 cm i modellforsøkene)
- Katodehelning (ϕ) - vinkelen mellom den skrånende katodeover-
- 10 flate og horisontalplanet (katodehelningen ble variert fra 0 til 15° i modellforsøkene)
- h - den vertikale neddykkingsdypden for anoden fra væskeoverflaten til nedre anodeflate (h varierer langs BFL-dimensjonen for anoden avhengig av katodehelningen)
- 15 h_0 - den minimale vertikale neddykkingsdypde for anoden, dvs. anodeneddykkingsdypden ved den høyeste enden av katoden (h_0 er lik 10 cm i de fleste modellforsøk)

Den ønskede badstrøm passerer typisk gjennom fire forskjellige

20 typer kanaler eller passasjer, disse er:

- 1) ACD-gapet mellom anode og katode, hvor introduksjon og strømming av anodegass genererer den kraft som trengs for å opprettholde den ønskede badsirkulasjon i cellen.
- 25 2) Badstrømmen forlater ACD-gapet og strømmer inn i øvre kanal, dette tilsvarer reservoar 24 i figur 2, hvor strømmen rettes enten mot den ene eller mot begge sidene av anoden. Det meste av anodegassen drives ut av badet i denne kanalen, slik at det tilveie-
- 30 bringes en turbulensvirkning i badet, hvilket er ideelt for oppløsning av det tilførte aluminiumoksyd. Denne kanalen kan være langs siden av cellen som vist i figurene 2 og 7, eller i sentrum av cellen som vist i figur 1. Dimensjonene av den øvre kanalen
- 35 er definert som:
dypde = dypde av badet i kanalen (h_0 + den vertikale komponent av ACD i vannmodellen, som ved

lave vinkler er tilnærmet lik ACD)
bredde = den horisontale dimensjon i samme retning
som strømmen av bobler i ACD-gapet
lengde = den horisontale dimensjon over anodens BFW
5 pluss bredden av returkanalen

- 3) Returkanalen eller -kanalene transporterer badet fra den øvre kanalen til en korresponderende nedre kanal som befinner seg langs anodekanten hvor badet går inn i ACD-gapet. Eksemplet på returkanaler er merket med nr. 28 i figurene 5-7. I den enkleste formen, og i den modellen som benyttes her, er returkanalen som vist i figur 7, hvor returkanalens dypde og bredde kan varieres slik at det oppstår en variabel strømningsmotstand (tilsvarende den som fremskaffes ved den partielle barrieren 25). I vannmodellen og celler med en tilsvarende utforming, er returkanalens dimensjoner definert som:

dypde = dypden av badet i kanalen (hvis bredden av kanalen er liten og en arbeidsanode utgjør en eller begge sider av kanalen, er den effektive kanaldypde den virkelige dypde minus ACD, siden strømmen oppover i nabo-ACD-gapet vil få et lag av tilsvarende tykkelse i bunnen av returkanalen til å stagnere. Denne reduserte returkanaldypden ble benyttet i studiene av vannmodellen). På grunn av den skrånende katoden, vil dypden av returkanalen øke når badet strømmer fra den øvre kanalen til den nedre kanalen.

30 bredde = den horisontale bredde av kanalen loddrett på strømningsretningene i kanalen.
lengde = den horisontale avstanden mellom øvre og nedre kanal (i vannmodellen er dette tilnærmet lik BFL).

- 35 4) Den nedre kanalen fullstendiggjør sirkulasjonssløyfen for badet ved å transportere badet fra returkanalen eller -kanalene og fordele badet langs anodekanten hvor badet går inn i ACD-gapet. Dimensjonene for denne kanalen er definert tilsvarende som for den

øvre kanalen. I de fleste celleutførelser og i vannmodellen, har den nedre kanalen en brønn, eller et trau, i bunnen for å samle opp aluminiummetall når det renner ned den skrånende katoden. En slik brønn er vist i figurene 1 og 9(a).

I alle tilfeller er badstrømhastigheten, Q , for modellen og cellene i full målestokk definert som den totale volumetriske hastighet for badstrømmen som går inn i ACD-gapet fra den nedre kanalen.

For å simulere en virkelig elektrolysecelle og å vurdere effekten av å forandre visse spesifikke dimensjoner eller driftsbetingelser, kunne vannmodellen forandres på forskjellige måter. Modellen var laget slik at det var mulig å simulere regulerbare partielle barrierer (nr. 25 i figur 7). Helningen på katoden og anoden i modellen ble variert fra 0° til 15° for å bestemme virkningen av katodehelning på badstrøm i ACD-gapet. ACD-gapet ble i vannmodellen variert fra 1 til 5 cm. Gasstrømmen kunne varieres for å simulere forskjellige strømtettheter. Væskestrømmen i modellen ble observert og målt, ved å bruke innsprøyting av fargestoff i ACD-gapet og i returkanalen.

Anodens utforming etter den underliggende skrånende katoden har vært demonstrert i både laboratorieelektrolyseceller og i rapporter fra Kaiser Aluminum and Chemical Corporation til Energidepartementet (endelig rapport på DOE kontrakt nr. EY-76-C-03-1257, "Energy Savings Through the Use of an Improved Aluminum Reduction Cell Cathode", 30. november 1977).

Figur 9(b) viser den ønskede strøm av gassbobler, 8, og retningen av badstrømmen, 10, i ACD. Fra denne figuren ser man at en for stor hastighet av badet ved katodeoverflaten, i samme retning som ved anodeoverflaten, kan hemme avtappingen av metall fra katoden. Studier av vannmodellen har vist

at under visse utførelsesbetingelser kan tre forskjellige uønskede fenomener oppstå i ACD; disse er:

- 5 Reversert strøm fant sted når badet som strømmet oppover langs bunnen av anoden reverserte strømningsretning og strømmer nedover langs katodeoverflaten som vist i figur 9(c). Ved alvorlige tilfeller av reversert strøm, som vist i figur 9(d), danner badet tallrike små strømvirvler i ACD og det er ingen, eller svært liten, tilførsel av friskt bad til ACD. Vedvarende
- 10 anodeeffekter kan oppstå på grunn av utilstrekkelig tilførsel av friskt bad i en virkelig elektrolysecelle. Luftblokkering fant sted når fjerningen av anodegassen var for langsom og ACD ble mett med store stillestående gassbobler. Under slike betingelser oppstår en utilstrekke-
- 15 lig badstrøm. I en celle som drives under slike betingelser, kan gassboblene avbryte den lokale elektrolysereaksjonen, øke anodestrømtettheten i de påvirkede områder av anoden, og eventuelt føre til økede spenningstap på grunn av anodepolarisasjon, som igjen kan føre til
- 20 at anodeeffekter trer i kraft. Overdreven bobletykkelse fant sted under visse betingelser, og boblene strakk seg gjennom badet og kom i kontakt med katodeoverflaten. Hvis dette finner sted i en celle i drift, vil det føre til raskt tap av strømvirkningsgrad
- 25 på grunn av den raske tilbakereaksjonen mellom CO₂-boblene og det smeltede aluminiummetallet på overflaten av katoden.

Fenomenene nevnt ovenfor og nettobadstrøm i ACD-gapet og strømmen i returkanalene ble studert som en funksjon av

30 katodehelningen, ACD, strømningsmotstanden i returkanalen, og simulert anodestrømtetthet. Mens alle de observerte strømningssegenskapene er i samsvar med og kontrollert av de generelle hydrodynamiske prinsipper som er beskrevet tidligere, har en kvantitativ fremstilling av disse hittil

35 ikke vært ført frem.

Følgende generelle celledespesifikasjoner ble benyttet i

vannmodellen og etterfølgende eksempler for å illustrere den typiske anvendelse av denne oppfinnelse ved utforming av forbedrede aluminiumsreduksjonsceller med redusert energiforbruk. I praksis bør disse generelle celledespesifikasjonene velges slik at de passer til en viss anvendelse og deretter
5 bør foreliggende oppfinnelse benyttes til å fremskaffe spesifikasjoner for kritiske celledeler. Varmebalanse og lønnsomhetsberegninger har vært utført, og disse tyder på at "dreneringskatode"-celler fortrinnsvis bør drives
10 ved høyere anodestrømtettheter enn de som typisk anvendes i industrien idag.

15

20

25

30

35

Tabell 1
Eksempler på generelle celledespesifikasjoner

Parameter	Cellestørrelse til vannmodell- simulering	Eksempel	
		Celle I	Celle II
Linjestrøm (KA)	5,05	100	300
Anodestrømtetthet (A/cm^2)	0,68	0,68	2,5
Forandring i vekt-% Al_2O_3 som går inn i og ut av ACD-gapet (vekt-%)	0,2	0,2	0,2
BFL (cm)	122	122	122
Antall returkanaler	1	4	4
h_0 , minimal anodedykkingsdypde (cm)	10	10	10

De utførelsesparametrer som ble brukt i vannmodellundersøkelsene er tatt med i tall 1 for sammenligning med virkelige celler. Den generelle celleutførelse som betraktes er den som er vist i figur 1, med returkanaler som forbinder den øvre kanalen i senteret med de to ytre lavere kanalene på hver side av den delte VSS-anode (hver halvdel av cellen tilsvarer den vist i figur 7).

Figurene 10, 11 og 12 illustrerer den virkning katodehelningen, ACD og strømningsmotstanden i returkanalen, R_f , har på nettobadstrøm i ACD-gapet ved en simulert anodestrømtetthet på $0,68 \text{ A/cm}^2$. I disse figurene er observert reversert strøm på katodeoverflaten antydnet med prikkede linjer. I alle tilfeller er dette forbundet med betydelig redusert nettobadstrøm, og blir mer alvorlig når katodehelningen reduseres.

Tilsvarende resultater er oppnådd for andre simulerte strømtettheter. Et diagram som viser grensene for valg av parametere, konstruert fra disse data, er vist i figur 15.

En detaljert beskrivelse om bruken av slike diagram til utforming av celler som har kontrollert badstrøm er gitt i de etterfølgende eksempler.

De generelle trekkene ved diagrammet er som følger. Strømningsmotstanden er forbundet med bredden på returkanalen for gitte driftsbetingelser. For hver returkanalbredde fører en grafisk fremstilling av data fra figurer tilsvarende figurene 10, 11 og 12, ved konstant strømningshastighet, til en relasjon mellom katodehelning og ACD som må være oppfylt for en gitt anodestrømtetthet for at man skal oppnå en tilstrekkelig strømningshastighet i cellen, beregnet ved metoder som defineres nedenfor. Denne relasjonen mellom katodehelning og ACD er representert ved de krumme linjene i figur 15. For hver returkanalbredde representerer derfor disse linjene en betingelse som vil gi en tilstrekkelig tilførsel av aluminiumoksyd. Disse linjene begrenses av

grensebetingelser som defineres ved uønskede hydrodynamiske betingelser som beskrevet tidligere. Et område som er forbudt fordi det gir overdreven bobletykkelse begrenser driftsområdet ved små ACD-størrelser, dvs. til venstre i parameterdiagrammet (figur 15). Overdreven anode- (og katode-)helning, som gir stor neddykkingsdypde for anoden, utgjør en øvre grense ved en helning på ca. 15°. Et foretrukket driftsområde er vist i figur 15, det ligger litt over den angjeldende kurve for en valgt returkanalbredde, slik at ACD blir minst mulig og samtidig kompatibel med området merket "bobletykkelsebegrenset". Drift innen dette området sikrer samtidig en tilstrekkelig tilførsel av aluminiumoksyd, gjennom en tilstrekkelig stor Q-verdi, og forhindrer for stor badhastighet ved katodeoverflaten (og derved at aluminium-avtappingen hindres), så vel som overdreven bobletykkelse og tilhørende tap i strømvirkningsgrad. Følgende eksempler illustrerer konstruksjon og bruk av et slikt parameterdiagram.

Eksempel 1 - Valg av størrelser på returkanaler

Badstrømhastigheten, Q , ($\text{cm}^3/\text{sek.}$) må være tilstrekkelig til at det tilføres nok aluminiumoksyd til å opprettholde elektrolyseaksjonen for å forhindre anodeeffekter i en celle i drift. Ved maksimal strømvirkningsgrad, 100%, er den minimale påkrevde strømningshastighet, Q , for en aluminiumsreduksjonscelle i drift, gitt ved ligningen:

$$\text{I. } Q(\text{cm}^3/\text{sek.}) = (0,008) \frac{\text{total cellestrøm (A)}}{\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3}$$

hvor $\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3$ er forskjellen i vekt-% Al_2O_3 i badet som går inn i og ut av ACD-gapet, eller, $\Delta \text{aluminiumoksyd}$. Konstanten 0,008 er avledet fra Faraday-ligningen:

$$\text{II. } 0,008 = \frac{(\text{Molekylvekt for Al}_2\text{O}_3)(100)}{(\text{Faraday/mol})(\text{Faradays konstant})(\text{badtetthet})}$$

For enkelhets skyld kan Q også uttrykkes ved badvolum pr.

sek. pr. enhet anodeareal. Dvs., ved å anta en minste anodestrømtetthet på $0,5 \text{ A/cm}^2$, og maksimalt 5% utarming av badet ved hver passasje gjennom ACD, dvs. $\Delta\text{vekt-\%}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$, kan man fra ligning I beregne en minsteverdi på $Q = 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{sek.}/\text{cm}^2$ anodeareal.

Cellefunksjonen og varmestabiliteten bedres hvis det opprettholdes en uniform Al_2O_3 -konsentrasjon gjennom badet. For cellene som er definert ovenfor er de beregnede minimale strømningshastighetene for badet 202, 4000 og $12000 \text{ cm}^3/\text{sek.}$ for henholdsvis vannmodellen og eksempelcellene I og II. Mens de minimale badstrømmer, Q , teoretisk er tilstrekkelige, bør verdiene i praksis overskrides for å forhindre driftsproblemer (f.eks. store anodeeffekter, høy effektiv badmotstand og overspenninger som skyldes stort boblevolum i ACD-gapet). Driftsbetingelsene i cellen vil i noen grad modifisere badstrømmen (f.eks. på grunn av kantdannelse, skorpedannelse etc.) og kan føre til strømningshastigheter i badet som ligger under de teoretiske strømningshastighetene. Av denne grunn er det anvendt en "designfaktor" på 4 eller 5 på de minimale verdiene for badstrøm, slik at de foretrukne strømningshastigheter blir 890, 20000 og $60000 \text{ cm}^3/\text{sek.}$ for henholdsvis vannmodellen og eksempelcellene I og II. Data for vannmodellen viser en mer pålitelig og stabil badsirkulasjon ved disse foretrukne Q -verdier enn ved de minimale teoretiske Q -verdier, mens verdier på ca. 450, 10000 og $30000 \text{ cm}^3/\text{sek.}$ betraktes som velegnede.

Data fra vannmodellen viser at strømningsmotstanden i returkanalen er en kritisk del av denne oppfinnelsen. Når returkanalen begrenses (et resultat av forsøk på å maksimere anodearealet i cellen) blir badstrømmen stadig mer følsom overfor forandringer i strømningsmotstanden i returkanalen. Siden det finnes mange celleutførelser med ekvivalente egenskaper med hensyn på strømningsmotstand i returkanalen, er det gunstig å konstruere en forenklet hydraulisk modell for å tilveiebringe generelle designkriterier for retur-

kanalen. Det hydrauliske trykktap, h_1 , som skyldes strømningsmotstand i returkanalen er gitt ved den velkjente ligning:

$$5 \quad \text{III. } h_1 = \frac{2f_f L v^2}{D_{eq} g}$$

hvor

- 10 f_f = Fannings friksjonsfaktor
 v = hastighet
 L = lengde (tilnærmet lik BFL i vannmodellen)
 D_{eq} = ekvivalent hydraulisk diameter
 g = tyngdens gravitasjon

- 15 Friksjonen kan være en sammensatt verdi for å gjenspeile forskjeller mellom bunnen og sideflatene i kanalen. For en enkel, åpen kanal:

$$20 \quad \text{IV. } D_{eq} = \frac{4(\text{tverrsnittsareal})}{\text{fuktet parameter}}$$

$$\text{V. } D_{eq} = \frac{2 hw}{2 h + w}$$

hvor

- 25 w = bredden av returkanalen
 h = dypden av vannet på et hvilket som helst punkt langs kanalen (minus ACD-korreksjonen i vannmodellen)
 $h = h_0 + x \sin \phi$
 h_0 = h ved den øvre enden av anoden (dvs. minste anode-
 30 neddykkingsdypde)
 x = avstanden langs returkanallengden, fra øvre kanal
 ϕ = katodehelning

- 35 Siden den observerte hastighet i returkanalen varierer med vanddyppen, foretrekkes det å benytte volumbadstrøm som er uavhengig av de varierende kanaldimensjoner. Volumbadstrømmen, Q , er gitt ved hastigheten ganger tverrsnittet av kanalen, eller

VI. $Q = v h w$, følgelig

$$\text{VII. } v = \frac{Q}{hw}$$

5 Q -verdiene som benyttes i disse ligningene representerer den effektive gjennomsnittlige Q for kanalen, som er bestemt ved å måle den tid det tar for et injisert fargestoff å fraktes gjennom kanalen.

10 Det hydrauliske trykktapet kan skrives:

$$\text{VIII. } h = K_f Q^2 R_f$$

15 hvor R_f er et geometriledd for strømningsmotstanden, som avhenger av de fysiske dimensjoner på returkanalen, og K_f er en væske/material-egenskapskoeffisient som er mindre avhengig av fysisk målestokk og kan bestemmes i praksis:

$$\text{IX. } R_f = \frac{(2h + w)L}{h^3 w^3}, \text{ og}$$

20

$$\text{X. } K_f = \frac{f_f}{2g}$$

25 Siden verdien av h vil variere i en skrånende returkanal, beregnes R_f vanligvis som en integral funksjon av h over kanallengden L , mens bredden w generelt forblir konstant. Fire av de forskjellige strømningsmotstandene i returkanalene som er benyttet i vannmodellundersøkelsene er gjengitt i tabell 2.

30

Celleutførelsen i denne oppfinnelsen er analog med en pumpevirkningsgrad diagram som vist i figur 13, brukes til å beskrive sirkulasjonsegenskapene i en celle med "dreneringskatode". Økningen i pumpevirkningsgrad gjennom kurvene 1, 2 og 3, gjenspeiler økningen i katodehelning og/eller minkingen i ACD. Strømningsmotstanden øker gjennom helningene a, b og c, de gjenspeiler øket

lengde og/eller avtagende tverrsnittsareal på returkanalen. De observerte strømningshastigheter gjennom ACD bestemmes av skjæringspunktet mellom pumpevirkningsgrad- og strømningsmotstandskurvene. Ved å legge en vertikal linje over pumpe-

5 diagrammet ved den minste strømningshastighet som kreves for å få tilstrekkelig tilførsel av Al_2O_3 til elektrolyse-reaksjonen i ACD, er det mulig å danne seg et bilde av pumpe/strømningsbetingelsene. Den brå forandringen i stig-

10 ningskoeffisienten i noen av kurvene for pumpevirkningsgrad ved lave strømningshastigheter er forbundet med reversert strømning i ACD. Tabell 2 viser den virkning strømningsmotstanden i returkanalen har på strømningshastigheten i ACD ved en konstant katodehelning og ACD.

15 Den lave strømningshastighet (Q) viser at en motstandsfaktor på $2,7 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-4}$ er utenfor grensene for denne oppfinnelsen under de oppgitte betingelser. Dette bekreftes av den hovedsakelig reverserte strømningsbetingelse som observeres i ACD. For de oppgitte betingelser er en R_f -verdi på

20 $2,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-4}$ innenfor grensene av denne oppfinnelse, men den er for stor til at man kan oppnå den foretrukne strømningshastighet på $890 \text{ cm}^3/\text{sek.}$ for vannmodellen, dette resulterer i noen grad av reversert strømning. Det bør bemerkes at et svakt innslag av reversert strømning i noen

25 tilfeller kan være fordelaktig siden det kan forbedre, og ikke hindre, dreneringen av aluminium nedover katodeoverflaten.

Oppskalering for vannmodellen til en kommersiell aluminium-reduksjonscelle gir et antall utførelsesalternativer innenfor

30 omfanget av denne oppfinnelse. De grunnleggende krav som må oppnås i produksjonscellen er:

- 1) Tilstrekkelig badstrøm, Q , inn i ACD til å opprettholde elektrolysereaksjonen. Den minste tilstrekkelige badstrøm
- 35 er gitt ved ligning I:

$$I. \quad Q_{\min} (\text{cm}^3/\text{sek.}) = \frac{0,008 [\text{total cellestrøm (A)}]}{\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3}$$

Tabell 2

Virkning av strømningsmotstanden i returkanalen på strømningshastigheten i badet

(katodehelning = 8° , ACD = 3 cm, anodeareal = $0,75 \text{ m}^2$)

Strømningsmotstand i returkanalen	R_{f-4} (cm^{-4})	Strømningshastighet $\text{cm}^3/\text{sek.}$	Observert reversert strøm i ACD
Lav	$1,3 \times 10^{-3}$	2375	Ingen
Middel	$6,3 \times 10^{-3}$	1720	Ingen
Høy	$2,7 \times 10^{-2}$	740	Svakt
Svært høy	$2,7 \times 10^{-1}$	165	Dominerende

Dvs. for en 100 K A celle med en Δ vekt-% Al_2O_3 på 0,2, er den minste badstrøm 4000 cm³/sek.

2) Det hydrauliske trykk for den gassinduserte pumpevirkingen (minus tapet ved strømningshindringer i ACD) er lik det for den kombinerte h av returkanalen, øvre kanal og nedre kanal. For en gitt helning, ACD, strømtetthet og anodelengde, bør h utviklet i vannmodellen og i fullskalacellen være like.

3) Utførelse med en eller flere returkanaler med riktige dimensjoner kan benyttes slik at man oppnår det ønskede effektive strømningsmotstandsledd, R_f . R_f -leddet for cellen estimeres fra det for modellen ved bruk av ligningen

$$\text{XI. } R_f (\text{celle}) = R_f (\text{modell}) \times \left[\frac{f_f (\text{modell})}{f_f (\text{celle})} \right] \left[\frac{Q (\text{modell})}{Q (\text{celle})} \right]^2$$

hvor det er tatt hensyn til forandringen i friksjonsfaktorer og total cellestrøm. Hvis dimensjonene av øvre og nedre kanal er like eller mindre enn de for returkanalen, må den variable massestrømhastigheten i øvre og nedre kanal tas med i beregningen. I de fleste forventede celleutførelser, og vannmodellen, er dimensjonene av øvre og nedre kanal tilstrekkelig til at de små h_1 -tapene kan neglisjeres sammenlignet med tapene i den trangere returkanalen. Virkningen av strømningsmotstanden i ACD er tatt inn i de rapporterte data for pumpevirkningsgrad. Følgelig vil R_f -leddet tilveiebringe de nødvendig designkriterier for returkanalen eller den kombinerte effekt av flere returkanaler i en celle i full målestokk. Siden en celleutførelse med "dreneringskatode" kunne omfatte flere returkanaler, n, er den effektive verdi for hver returkanal gitt ved

$$R_f (\text{cellekanal}) = R_f (\text{modell}) \left[\frac{f_f (\text{modell})}{f_f (\text{celle})} \right] \left[\frac{n Q (\text{modell})}{Q (\text{celle})} \right]^2$$

5 XII

hvor de respektive Q'er er definert ovenfor.

Man kan nå beregne en verdi for $R_f (\text{celle})$ ved summering over
10 alle (n) returkanaler, som gitt ved

$$\text{XIII. } \frac{1}{[R_f (\text{celle})]^{\frac{1}{2}}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{[R_f (\text{cellekanal } i)]^{\frac{1}{2}}} \right)$$

15

og for n ekvivalente kanaler,

$$\text{XIV. } R_f (\text{cellekanal}) = n^2 R_f (\text{celle}),$$

20 hvor $R_f (\text{celle})$ kan beregnes fra ligningen

$$\text{XV. } R_f (\text{celle}) = R_f (\text{modell}) (6,25 \times 10^8) \left[\frac{\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3}{\text{cellestrøm}} \right]^2$$

25 I ligning XV er $R_f (\text{modell})$ en geometrisk motstandsfaktor
som har en verdi fra $230 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$ til
 $0,2 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$.

Hvis f.eks. friksjonsfaktorene for vannmodellen og eksempel-
30 cellene (som angitt i tabell 1) antas å være like, er det
foretrukne R_f -leddet for hver returkanal gitt ved ligning
XII, og bredden av kanalen kan beregnes fra de respektive
ligninger.

35 Celleeksempel I

$$R_f (\text{cellekanal}) = R_f (\text{modell}) [4(890)/20000]^2$$

$$R_f (\text{cellekanal}) = 0,032 R_f (\text{modell})$$

$$w (\text{cellekanal}) = 20 \text{ cm}$$

Celleeksempel II

$$R_f \text{ (cellekanal)} = R_f \text{ (modell)} [4(890)/60000]^2$$

$$R_f \text{ (cellekanal)} = 0,0035 R_f \text{ (modell)}$$

$$w \text{ (cellekanal)} = 52 \text{ cm}$$

5

Returkanalbreddene gitt ovenfor er basert på en "design-faktor" på 5 i den foretrukne badstrømmen (Q), og en foretrukket verdi $R_f \text{ (modell)} = 6,2 \times 10^{-3}$. Hvis celledriften for celleeksempel II ble vurdert som stabil nok til å redusere badstrømmens "designfaktor" til 3, så ville den beregnede w (cellekanal)-verdien reduseres til 33 cm. En alternativ fremgangsmåte for å redusere den beregnede w (cellekanal)-verdi til 33 cm, uten å ofre "designfaktoren", er å øke anodens neddykkingsdypde til 8 cm (dvs. $h_0 = 18 \text{ cm}$). Disse alternativene demonstrerer nytten av foreliggende oppfinnelse ved utforming av en celle med "dreneringskatode".

Figur 14 viser de $R_f \text{ (modell)}$ -verdier (som funksjon av katodehelning og ACD) som kreves for å oppnå den foretrukne Q-verdi på $890 \text{ cm}^3/\text{sek.}$ for modellen. R_f -verdier for andre Q-verdier kan trekkes ut fra data fra vannmodellen som vist i figurene 10, 11 og 12.

Eksempel 2 - Valg av ACD

Cellevirkningsgraden forbedres ved å redusere ACD (og dermed spenningstapet i badet) uten betydelig tap i strømvirkningsgrad. Ved større ACD-verdier (f.eks. 4 cm eller større) er det en sterk tendens til reversert strømming i ACD-gapet. Hvis denne reversering blir for stor, vil Q-verdien reduseres for mye. Reduserte ACD-verdier fremmer den ønskede badstrøm gjennom ACD-gapet, og høyere strømningsmotstander i returkanalen kan tolereres. Ved svært små ACD-verdier (ca. 1 cm) vil imidlertid en sekundær effekt mellom boblene og nærheten av en fast karbonoverflate forsinke den ønskede badstrøm (et resultat av den økede strømningsmotstand i ACD-gapet). Figurene 10, 11 og 12 viser at den maksimale badstrøm ikke alltid skjer ved den minste ACD-verdi som man kunne vente.

Den målte maksimale bobletykkelse avtok fra 1,0 cm til 0,5 cm når katodehelningen øket fra 2° til 5°, med en tilsvarende økning i nettostrømningshastighet for væsken. Når stigningen ble øket utover 5°, holdt bobletykkelsen seg tilnærmet konstant, og boblene ble observert å anta den karakteristiske form som er beskrevet tidligere, og å bevege seg langsommere. Forandring av ACD viste seg å ha liten effekt på den observerte bobletykkelse. Hvis boblen strekker seg over en stor del av ACD, vil strømvirkningsgraden bli redusert betydelig ved tilbakereaksjonen av CO₂ med aluminiummetallfilmen på katoden, og den elektriske motstanden i badet vil øke sterkt. Av disse grunner, og av praktiske hensyn, er den foretrukne ACD fra 2 til 4 cm, med et mer foretrukket område fra 2 til 3 cm.

15

Eksempel 3 - Valg av katodehelning

I alle tilfeller, unntatt når returkanalen er meget trang (figur 10) eller ACD er 4 cm eller større, vil badstrømmen, Q, overskride den foretrukne verdien på 890 cm³/sek. ved katodehelninger større enn eller lik 5°. Økning av katodehelningen forhindrer stor grad av reversert strømming, og reduserer problemet med luftblokkering (store stillestående gassbobler) i ACD-gapet. På den annen side kan en for bratt vinkel bryte strømmen av smeltet metall på katodeoverflaten. Tilbaketrykk på grunn av innsnevringer i returkanalen kan også forhindres ved å øke katodehelningen. Store katodehelninger kan imidlertid gi store strømmer av bad oppover helningen i ACD-gapet, dette kan hindre avtappingen av aluminium fra katodeoverflaten og forårsake praktiske problemer med den store variasjonen i neddykkingsdype for anoden i badet. Når forandringen i bobletykkelse beskrevet i eksempel 2 også tas i betraktning, ligger den foretrukne katodehelning i området fra 5° til 11°, med mest foretrukket helning ca. 8°.

35

Eksempel 4 - Grensediagram for valg av celleparametrer

Konstruksjon og bruk av de tidligere nevnte diagrammene

for celleparametrene skal nå behandles i detalj. Parameterrestriksjonene som ble benyttet til å konstruere dette diagrammet er angitt i tabell 3.

- 5 Av praktiske grunner, og for å gjøre visualiseringen av celleutførelsen enklere, angir figur 15 strømningsmotstand i returkanalen, R_f , uttrykt ved tilsvarende kanalbredde (under antagelse av en kanallengde på 121 cm, en anodestrømtetthet på $0,68 \text{ A/cm}^2$, en strømningshastighet i badet på minst $890 \text{ cm}^3/\text{sek.}$, og en minste kanalhøyde på $h_0 = 10,0 \text{ cm}$).
10 Det mest foretrukne sett av celleparametrer for vannmodellen under de oppgitte betingelser er:

- katodehelning = $7,5^\circ$
ACD = $2,5 \text{ cm}$
15 R_f (returkanal) = $6,2 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$
badstrøm, Q = $890 \text{ cm}^3/\text{sek.}$

- De følgende områder for de kritiske hydrodynamiske strømningsparametrer i cellen er basert på: 1) måledata og
20 observasjoner gjort under simuleringsforsøk i vannmodellen; 2) den fremlagte analyse av dataene; og 3) praktiske betraktninger for oppskalering til kommersiell cellestørrelse. Et sett av parameterområder er gitt i tabell 4, for vannmodellen som har en BFL på 122 cm, og en BFW på 61 cm.
25 Parametrer for en tilsvarende aluminiumreduksjonscelle i kommersiell størrelse er gitt i tabell 5.

- Kriteriene i denne oppfinnelsen kan anvendes på flere typer celler, som f.eks. de vist i figurene 1 til 7. Spesielt
30 kan cellen bestå av en anode som ligger tvers over bredden av cellen som en kontinuerlig del. Et eksempel på denne anoden er vist i figur 2 hvor det ikke finnes noen sentral utlufting (2), og følgelig er boblestrømslengden (BFL) tilnærmet lik den totale anodebredde. Denne type celle-
35 utforming ville gi en smal celle (ca. 122 cm bred anode for det mest foretrukne tilfellet).

Tabell 3

Restriksjoner på celleparametrer

<u>Parameter</u>	<u>Restriksjon</u>	<u>Årsak</u>
Anodelengde	122 cm	Størrelse av vannmodell
Foretrukket badstrøm	890 cm ³ /sek. minimum	Al ₂ O ₃ utarmes mindre enn 0,2 vekt-%, og det er en badstrøm "designfaktor" på minst 4,4
Anodestrømtetthet	0,68 A/cm ²	Antatt verdi, tilsvarer verdi i virke- lige anlegg
Bobletrykkelse	maksimum 50% av ACD	For å forhindre dårlig strømvirknings- grad
Katodehelning	maksimalt 15°	Store variasjoner i anodeneddykingsdybde fra en ende til en annen
ACD	maks. 5 cm	Vedvarende problemer med reversert strøm- ning, ingen forbedring fremfor nåværende ACD
Returkanalstrøm	turbulent	Raskest mulig oppløsning av Al ₂ O ₃

En annen type celle ville være den vist i figur 2, hvor den sentrale utluftingen (2) er med i utformingen. Den sentrale utluftingen slipper fri boblene som har akkumulert i badstrømmen under passasje av den første halvdel av anoden. I dette tilfellet er BFL definert som halvparten av den totale anodebredde. Utlufting av anodegassen er nødvendig for å forhindre at et stort boblevolum akkumuleres i ACD-gap, dette kan øke spenningstapet og nedsette strømvirkningsgraden. I denne typen celler, er den totale arbeidsbredde for anoden for de mest foretrukne tilfeller ca. 244 cm, som er en praktisk cellebredde.

I en kommersiell celle er det ønskelig å operere ved den høyest mulige anodestrømtetthet uten tap av strømvirkningsgrad (for å minimalisere kapital- og arbeidsutgifter pr. kg produsert aluminium). Ved de lave ACD-verdier som benyttes i en celle med "dreneringskatode", vil disse høye strømtetthetene være fordelaktige for å opprettholde varmebalansen i cellen. Ved høye anodestrømtettheter vil imidlertid gassboblene akkumuleres raskere vokse seg større i ACD-gapet enn ved lavere strømtettheter. For å motvirke den nedbrytende effekten av bobleakkumulering i ACD, nedsettes følgelig den foretrukne BFL (anodedimensjon i retningen for boblestrømmen) proporsjonalt med økningen i anodestrømtetthet. F.eks., hvis anodestrømtettheten økes fra 1,0 til 2,0 A/cm², bør den foretrukne BFL reduseres fra 122 til 61 cm. For en celle med omvendt V-katode er den foretrukne utførelse for lavere anodestrømtettheter vist i figur 1.

For å øke den foretrukne totale bredde for arbeidsanoden ved høyere strømtettheter (større enn ca. 1,3 A/cm²), kan prinsippet med et lufthull for frigjøring av anodegassen utvides til flere luftehull slik at bredden av anoden økes ytterligere. Luftehullet kan være tilstede som en spalte mellom naboanodemasser, eller som en rad av hull i passende avstand fra hverandre gjennom anodemassen.

Tabell 4
Parameterområde for vannmodellen

For en anodestrømtetthet på 0,5 til 1,2 A/cm ²					
Parameter	Område	Mer foretrukket	Mest foretrukket	Foretrukket	Foretrukket
ACD (cm)	1,0-5,0	1,5-4,0	2,0-3,0	2,5	
Katodehelning (°)	2-15	5-10	7-9	8	
R _f (10 ⁻³ /cm ⁴)	230-0,20	20,0-1,0	10,0-5,0	6,2	

For en anodestrømtetthet på 1,2 til 3,0 A/cm ²					
Parameter	Område	Mer foretrukket	Mest foretrukket	Foretrukket	Foretrukket
ACD (cm)	1,0-5,0	1,5-4,0	2,0-3,0	2,5	
Katodehelning (°)	2-15	4-10	5-8	6	
R _f (10 ⁻³ /cm ⁴)	230-0,20	20,0-1,0	10,0-5,0	6,2	

Tabell 5

Parameterområder for celler i full skala

<u>Parameter</u>	<u>Område</u>	<u>Foretrukket</u>	<u>Mer</u> <u>foretrukket</u>	<u>Mest</u> <u>foretrukket</u>
BFL (cm)	15-300	30-250	60-200	122
Anodestrømtetthet (A/cm ²)	0,5-3,0	0,6-2,0	0,7-1,5	0,8-1,2
ACD (cm)	1,0-5,0	1,5-4,0	2,0-3,0	2,5
Katodehelning (°)	2-15	5-10	6-8	8

En annen fremgangsmåte er å benytte en celle av utførelse som vist i figur 1. I dette tilfellet har kanalen i sentrum flere hensikter, som luftehull for gassen, og som en øvre kanal som leder badet som kommer ut fra ACD-gapet frem til returkanalen eller -kanalene. I dette tilfellet er BFL definert som halvparten av den totale bredde av arbeidsanoden, dette gir en mer praktisk størrelse på den kommer-
5 sielle cellen. Det er underforstått at katodehelningen vist i figur 1 kan reverseres med en sentral brønn for
10 oppsamling av metall. I dette siste tilfellet vil de øvre kanalene være plassert langs yttersidene av cellen som vist i figur 4.

Det er også mulig å kombinere disse celleutførelsene til en flerkomponentcelle som består av mange celler som er
15 forbundet ved bad- og/eller metallstrømmen eller et enkelt cellerom som inneholder flere naboenheter av typen beskrevet ovenfor.

For alle slike celleutførelser beregnes dimensjonene av returkanalen eller -kanalene i overensstemmelse med angivel-
sene i eksempel 1. Det første trinnet er å velge den ønskede badstrøm, Q , basert på størrelsen av cellen som utformes, og deretter benytte de utviklede relasjoner til å bestemme
25 det riktige strømningsmotstandsledd, R_f . Ligningene for det hydrauliske trykktap kan så anvendes under de angitte betingelser til å beregne et sett av foretrukne utforminger av returkanalen. Varmebalanse, og andre kriterier vedrørende
30 celleutforming eller drift, benyttes så til å velge en av de hydraulisk ekvivalente utformingene for returkanalen. Dette endelige valg av returkanalutforming kan nå gjøres med hensyn til virkningen på den kritiske badstrøm.

Eksempel 5 - Forsøkscelle med dreneringskatode

35 Forsøksdata fra en aluminiumreduksjonscelle med hellende TiB_2 -katode, utført i laboratorieskala, viser nytten av å bruke en vannmodell til å simulere hydrodynamikken i

en kommersiell aluminiumsreduksjonscelle. En grafittboks med dimensjoner 61 cm x 122 cm x ca. 46 cm fylt med ca. 270 kg kryolittbad, ble oppvarmet i en lukket elektrisk ovn. Når badet var smeltet, ble forsøkskatodene og anodene senket ned gjennom en åpning i toppen og plassert i kryolittbadet som vist i figur 16. Utstyr for automatisk tilførsel av Al_2O_3 og senkning av anoder gjorde det mulig å utføre kontinuerlige elektrolyseforsøk i opptil 3 uker uten noe avbrudd for erstatning av anoder. Under alle elektrolyse-
5 betingelser ble utgangshelningen (vanligvis horisontal) på den nedre anodeoverflaten etter 1 til 5 dagers elektrolyse forvandlet til helningen på katodeoverflaten under. Ujevnheten på anodeflaten vist i figur 13 er overensstemmende med den bobleoppførsel som ble observert i vannmodellen. Ved
10 startkanten av anodeflaten i vannmodellen (svarende til området A i figur 16) har boblene en meget langsom og uregelmessig bevegelse som resulterer i en svært ikke-uniform dekning av anodeoverflaten. Dette vil gi et ujevn forbruk av anodekarbon. Når boblene beveger seg oppover langs
20 anodeflaten vinner de fart og skaper en mer uniform strøm langs anodeflaten. Elektrolyse under disse strømningsbetingelsene gir et mer uniformt forbruk av anodekarbon som vist i området C av figur 16. Visuelle observasjoner av strømningsmønstrene i forsøks elektrolysecellen er i
25 samsvar med observasjoner gjort i vannmodellen.

Eksempel 6 - Data fra elektrolyseforsøk

Cellespenningen ble målt som funksjon av strømtetthet, ACD-verdi og katodehelning i den forsøkscellen for elektro-
30 lyse som er beskrevet i eksempel 5. Referansespenning for en konvensjonell metallpute-katode ble fremskaffet ved å erstatte den hellende TiB_2 -katode med en 3 cm dyp aluminiumpute i forsøkscellen for elektrolyse. Figur 17 viser den dramatiske reduksjon i støyen i cellespenningen
35 som ble oppnådd ved å erstatte en ustabil horisontal aluminiumpute med en hellende TiB_2 -katode i en aluminiumreduksjonscelle. I tillegg til reduksjonen i støyen i cellespenningen

(dvs. forbedret cellestabilitet), viste forsøkscellene med dreneringskatode følgende egenskaper.

- 1) Spenningssporet for forsøkscellene med dreneringskatode viste et fravær av spisser som vist i figur 17, forårsaket enten av anodeeffekter på grunn av utilstrekkelig badstrøm, eller anode-katode-kortslutninger som skyldtes turbulens i metallputen (igjen et resultat av bobletykkelse og stor grad av reversert strøm). Ved lave ACD-verdier (f.eks. mindre enn 2 cm), krevde et konvensjonelt kontrollsystem for cellespenningen (ved heving og senking av anoden) betydelig inngripen av operatør for å gjennomføre et forsøk med en metallpute-katode, mens forsøk med hellende TiB_2 -katoder krevde liten eller ingen inngripen av operatør.
- 2) Stabil forsøksdrift ble utført med hellende katode ved ACD-verdier mindre enn 1 cm.
- 3) Cellens respons på forandringer i strømtetthet eller ACD var rask og klar. Den nye stasjonære cellespenningen innstilte seg i løpet av ca. 1 minutt, sammenlignet med den restabiliseringsperiode på 15-30 minutter som krevdes for metallpute-katoden. Dette gjør det mulig å benytte enklere og mer pålitelige automatiseringsteknikker i cellen.
- 4) Utlufting av bobler fra anodeflaten var hovedsakelig langs den øvre kanten av den skrånende anodeflaten. Når en anode med en horisontal flate ble plassert i cellen med en skrånende katode, var den begynnende utlufting av anodegassboblene tilfeldig fordelt rundt alle fire kanter av anodeflaten. Ved fortsatt elektrolyse begynte anodeflaten å ta form etter den skrånende katoden, og utlufting av gassboblene ble konsentrert langs den øvre kanten av den skrånende anodeflaten. I forsøk hvor en metallpute-katode ble benyttet, ble det bare observert tilfeldig utlufting av gassbobler fra anodeflaten.

I tillegg til forbedret cellestabilitet, viser elektrolyseforsøkene at en betydelig reduksjon i anode-katode polarisasjonsspenningen kan oppnås ved bruk av en dreneringskatode. Figur 18 viser den målte anode-katode polarisasjonsspenning

som en funksjon av helningen på TiB_2 -katoden i forsøkscellen. Ved den foretrukne katodehelning på 8° viser forsøksresultatene en reduksjon på ca. 45% i anode-katode polarisasjonsspenningen, eller en innsparing på ca. 0,22 V i cellespenningen i tillegg til det som oppnås ved å redusere ACD. Denne fordelene ved en celle med "dreneringskatode" har hittil ikke vært rapportert i litteraturen.

Den observerte reduksjon i konsentrasjonspolarisasjonen som funksjon av økende strømningshastighet for badet (se figur 18, og også figur 12 som et eksempel på strømningshastighet som en funksjon av katodehelning) er i overensstemmelse med elektrokjemisk teori for strømmende systemer eller systemer med røring. I det laminære området er konsentrasjonspolarisasjonsspenningen proporsjonal med kvadratroten av badhastigheten. De målte spenninger i figur 18 avtar ikke så raskt med økende katodehelning som forutsatt ved laminær strømming. Dette tyder på at betingelsene i badet i ACD enten er i overgangsområdet eller i det turbulente området hvor forandringen i konsentrasjonspolarisasjonsspenning er mindre følsom for strømningshastigheten i badet. Data fra vannmodellen bekrefter denne hypotesen.

Forsøksdata for elektrolyse i en celle med hellende TiB_2 -katode sammenlignet med en celle med en horisontal metallpute-katode har vist forbedret cellestabilitet (dvs. forbedret strømvirkningsgrad og reduserte anodeeffekter), ved reduserte ACD-verdier (dvs. for å redusere cellespenningen), forbedret respons på forandringer i ACD og strøm (dvs. mulighet for å benytte enklere og mer pålitelig kontrollautomatikk), mer lokalisert utlufting av anodegass (dvs. enklere gasskontrollsystemer) og redusert anode-katode polarisasjonsspenning. Den asymptotiske delen av polarisasjonskurven ved katodehelninger større enn 5° i figur 18, er i overensstemmelse med det foretrukne området for katodehelning som vannmodellstudiene antyder.

P a t e n t k r a v

1.

Dreneringskatodecelle for elektrolytisk reduksjon av aluminiumoksyd til aluminium i et kryolittbasert bad inneholdende aluminiumoksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter:

et skall som har indre overflate foret med ildfaste materialer og karbonmaterialer, slik at det defineres et katodehulrom;

en katode som har minst en øvre overflate inneholdende et hardt aluminium-fuktbart, ildfast materiale;

minst to anoder som strekker seg inn i katodehulrommet, og som begge har en nedre overflate i avstand fra nevnte øvre overflate av katoden i en anode-til-katode-avstand på 1 cm til 5 cm, hvilket definerer en anode-katode-avstand (ACD) og en strømningsvei mellom anode og katode hvor øvre katodeoverflate og nevnte nedre anodeflate skråner fra horisontalplanet med fra 2° til 15°, slik at det tilveiebringes en nedre ende og en øvre ende av strømningsveien mellom nevnte anode og nevnte katode;

en innretning i hulrommet for under drift å tilveiebringe en minimal badstrømningshastighet $Q(\text{celle})$ rundt i det minst en i det vesentlige horisontal badsirkulasjonskrets for å sikre tilførsel av aluminiumoksyd for elektrolysereaksjonen hvori

$$Q(\text{celle}) (\text{cm}^3/\text{sek.}) = (0,008) \frac{[\text{total cellestrøm (A)}]}{\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3}$$

(hvor $\Delta \text{vekt-\% Al}_2\text{O}_3$ er forskjellen i vekt-% Al_2O_3 i badet ved inngangen og utgangen av ACD-gapet)

ved at det tilveiebringes minst en returstrømkanal for å fullføre sløyfen, hvor sløyfen innbefatter:

(i) nevnte strømningsvei mellom anoden og katoden;

(ii) minst en nedre kanal i fluidkontakt med den nedre enden av nevnte strømningsvei mellom anoden og katoden;

- (iii) minst en øvre kanal i fluidkontakt med nevnte øvre ende av strømningsveien mellom anode og katode;
- (iv) minst en returstrømskanal i fluidkontakt med nevnte øvre kanal og nevnte nedre kanal;

returstrømskanalen, anbragt mellom nabo-anoder, har dimensjonene h , w og L , hvor h er baddybden i cm ved et hvilket som helst gitt punkt, w er bredden av returkanalen i cm, og L er lengden av returkanalen i cm, og hvor h , w og L er bestemt ved relasjonen

$$R_f(\text{cellekanal}) = \frac{(2h + w)L}{h^3 w^3}$$

hvor R_f er strømningsmotstanden i returstrømskanalen, og hvori maksimalverdien for $R_f(\text{cellekanal})$ er bestemt ved relasjonene

$$\frac{1}{[R_f(\text{celle})]^{1/2}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{[R_f(\text{cellekanal } i)]^{1/2}}$$

og

$$R_f(\text{celle}) = \frac{(X)(890^2)}{Q(\text{celle})^2}$$

og hvori (X) ligger i området fra $0,2 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$ til $230 \times 10^{-3}/\text{cm}^4$ og hvor (X) er en geometrisk motstandsfaktor.

2.

Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at nevnte ACD ligger i området fra 1,5 til 4,0 cm.

3.

Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -

168432

48

s e r t v e d at nevnte ACD ligger i området fra 2,0 til 3,0 cm.

4.

5 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at ACD er ca. 2,5 cm.

5.

10 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den øvre katodeoverflaten og nevnte
nedre anodeoverflate danner en vinkel med horisontalplanet på
fra 5° til 10°.

6.

15 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den øvre katodeoverflaten og den nedre
anodeoverflate danner en vinkel med horisontalplanet på fra
6° til 8°.

7.

20 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den øvre katodeoverflaten og den nedre
anodeoverflate danner en vinkel med horisontalplanet på
ca. 8°.

8.

25 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at L(cm) ligger i området fra 15 til 300.

9.

30 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at L(cm) ligger i området på fra 30 til
250.

10.

35 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -

s e r t v e d at $L(\text{cm})$ ligger i området på fra 60 til 200.

11.

5 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at $L(\text{cm})$ er ca. 122.

12.

10 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at $X(10^{-3}/\text{cm}^4)$ ligger i området på fra 1,0
til 20.

13.

15 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at $X(10^{-3}/\text{cm}^4)$ ligger i området på fra 5,0
til 10.

14.

20 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at $X(10^{-3}/\text{cm}^4)$ er ca. 6,2.

15.

25 Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at cellen innbefatter et stort antall
returstrømskanaler = n , og hvori

$$R_f(\text{cellékanal}) = n^2 R_f(\text{celle}).$$

30 16.

Dreneringskatodecelle ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte skråning og nevnte ACD er
relatert til hverandre på en slik måte at tykkelsen av bobler
som genereres i den elektrolytiske reaksjonen er mindre enn
35 50 % av nevnte ACD.

168432

50

17.

Dreneringskatodecelle ifølge et hvilket som helst av kravene 1-15, k a r a k t e r i s e r t v e d at en returstrømskanal er anbragt mellom en anode og en nærliggende innervegg av katodehulrommet.

18.

Dreneringskatodecelle ifølge et hvilket som helst av kravene 1-17, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aluminiumfuktbare, hårde ildfaste materialet er valgt fra en gruppe omfattende titandiborid, titankarbid, zirkoniumdiborid, zirkoniumkarbid og blandinger derav.

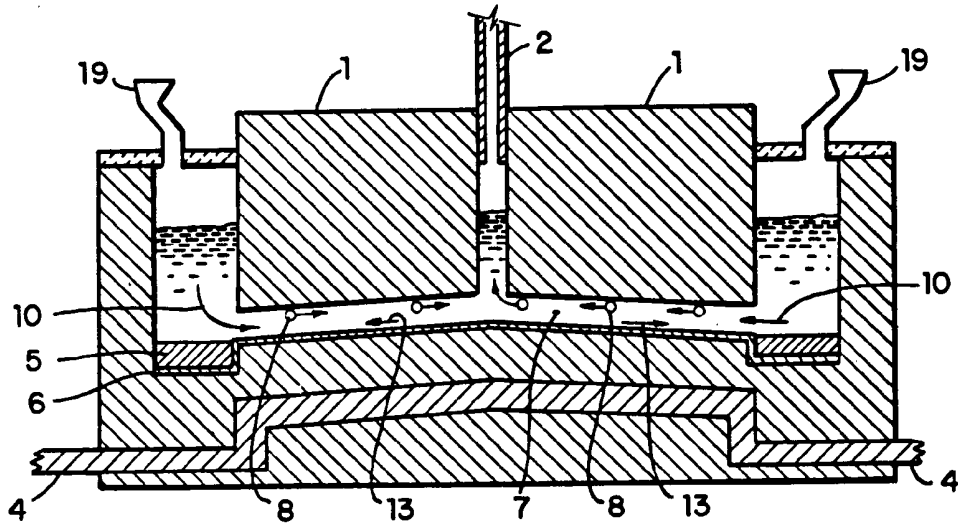


FIG. 1

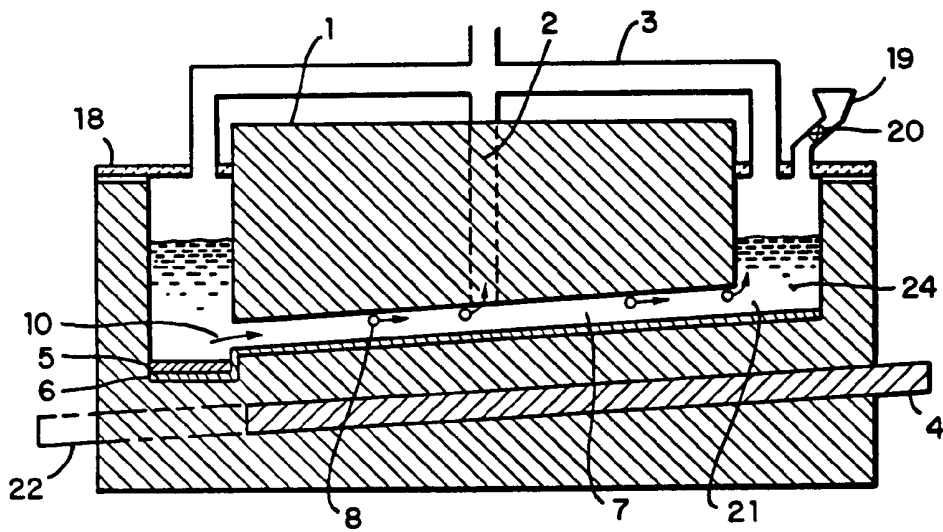


FIG. 2

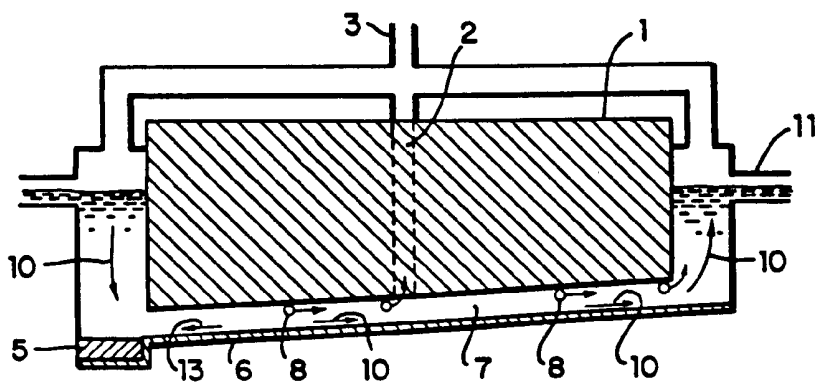


FIG. 3

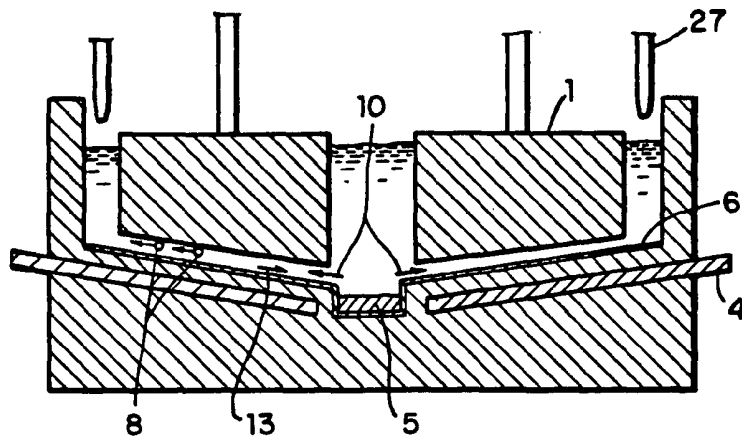


FIG. 4

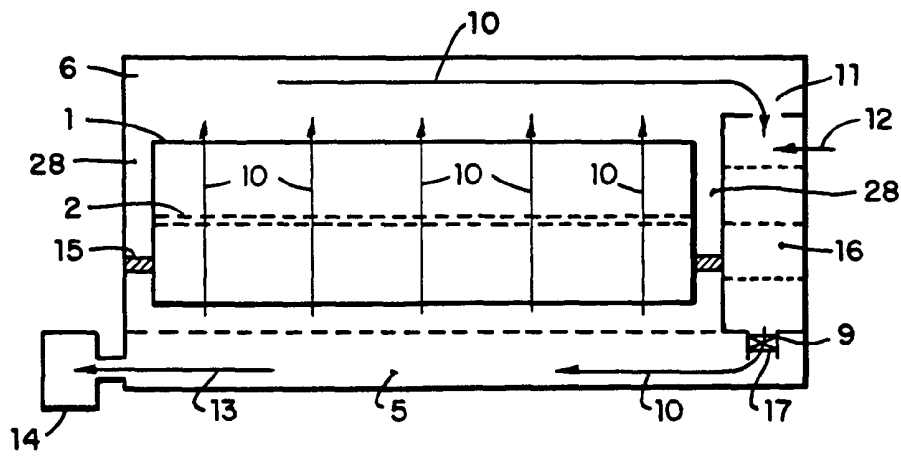


FIG. 5

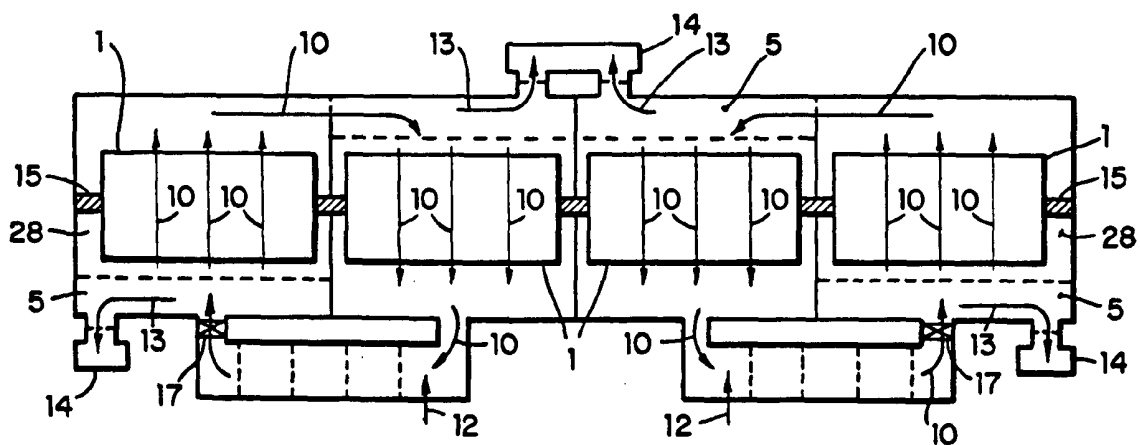


FIG. 6

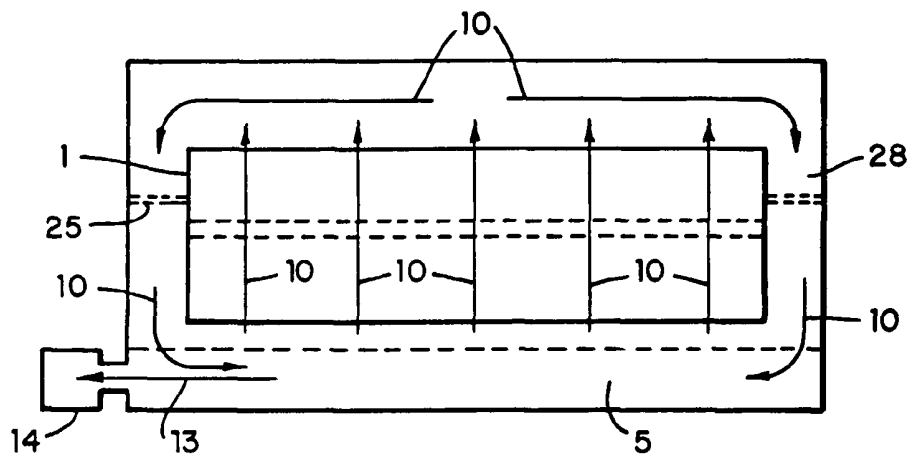


FIG. 7

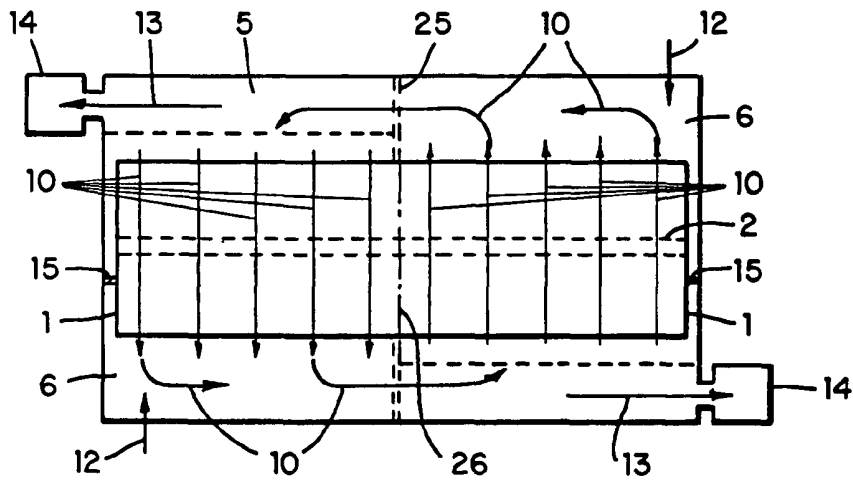


FIG. 8

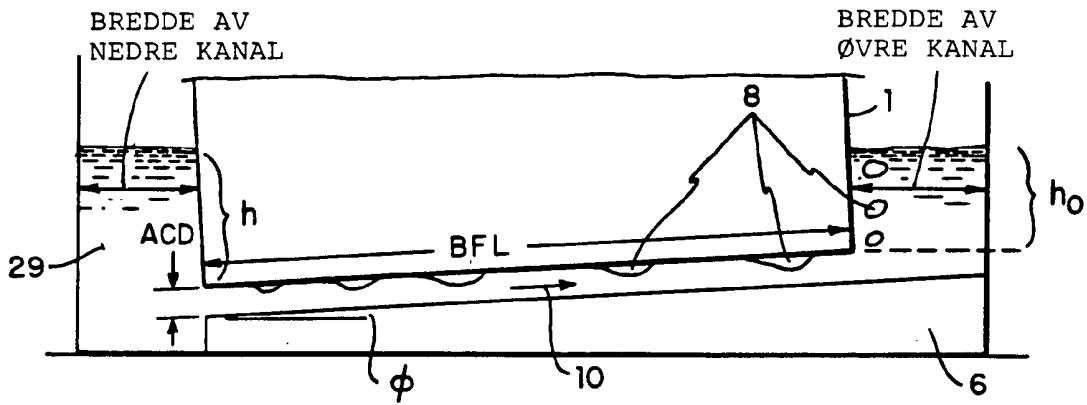


FIG. 9 (a)

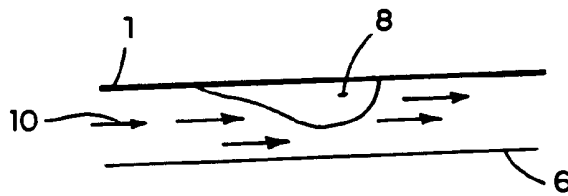


FIG. 9 (b)

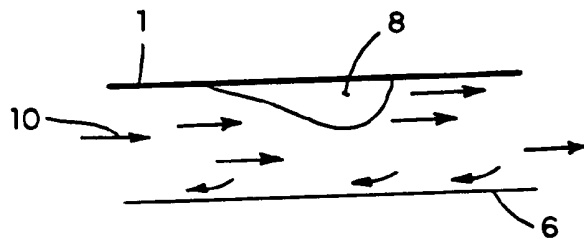


FIG. 9 (c)

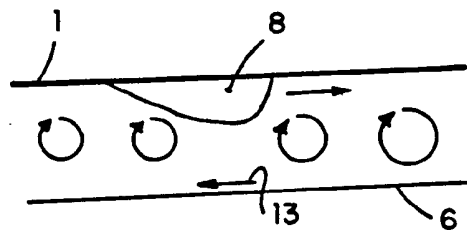


FIG. 9 (d)

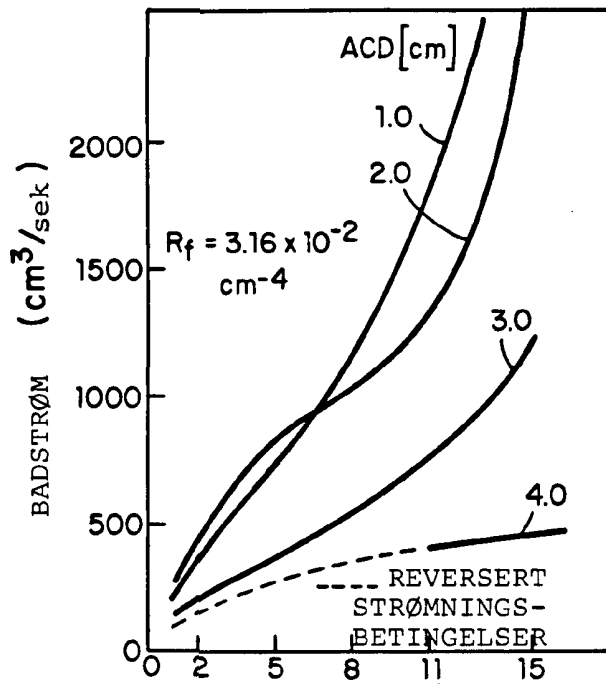


FIG. 10

KATODEHELVING (grader)

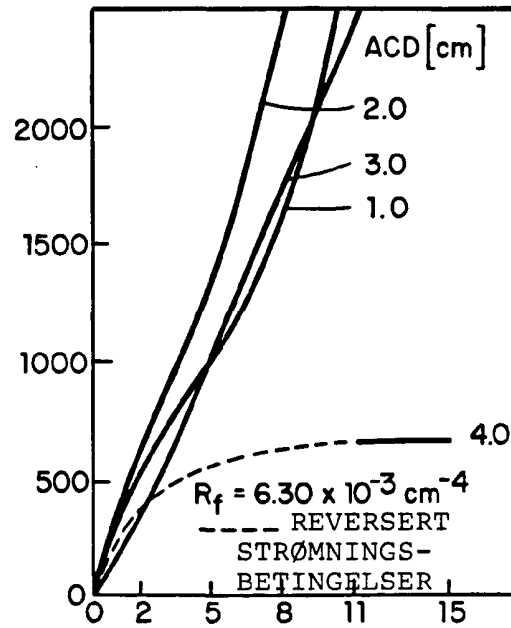
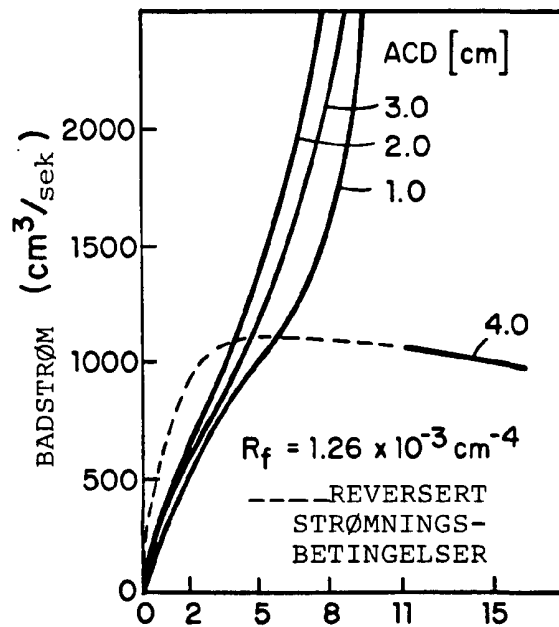


FIG. 11



KATODEHELVING (grader)

FIG. 12

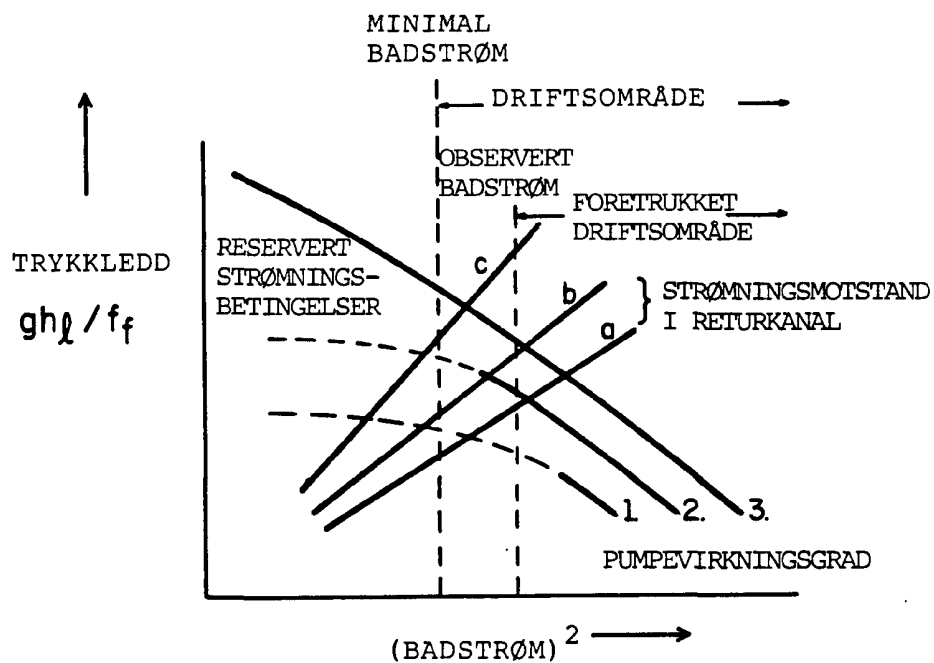


FIG. 13

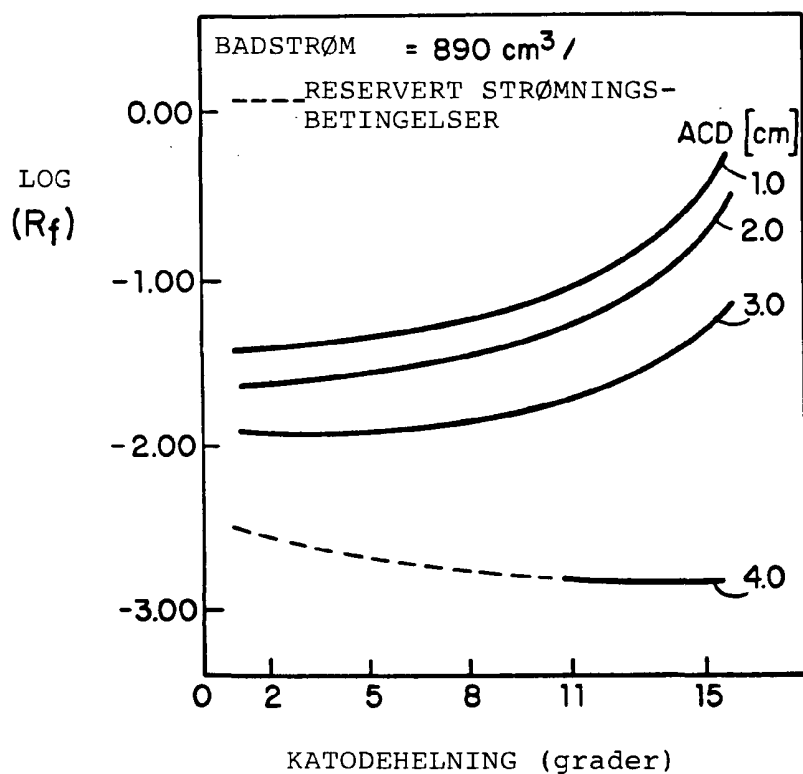


FIG. 14

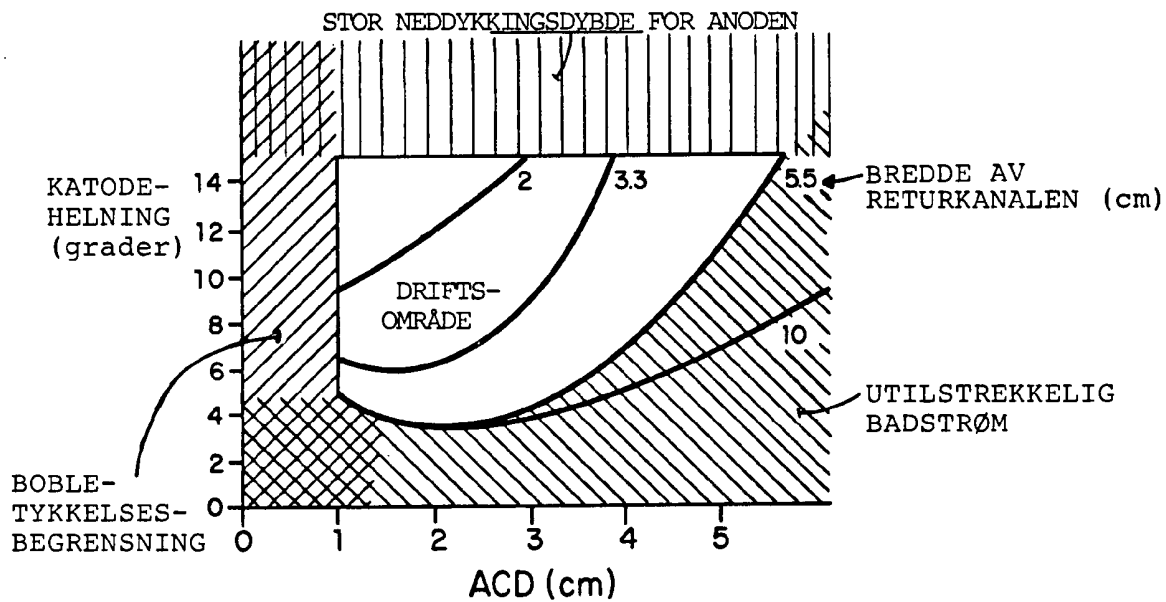


FIG. 15

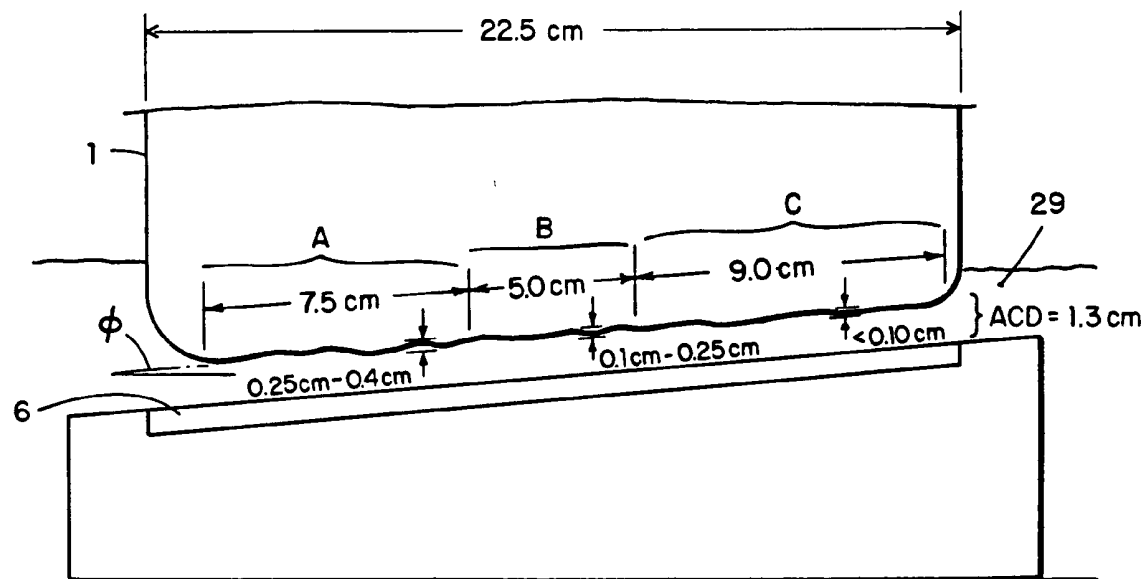
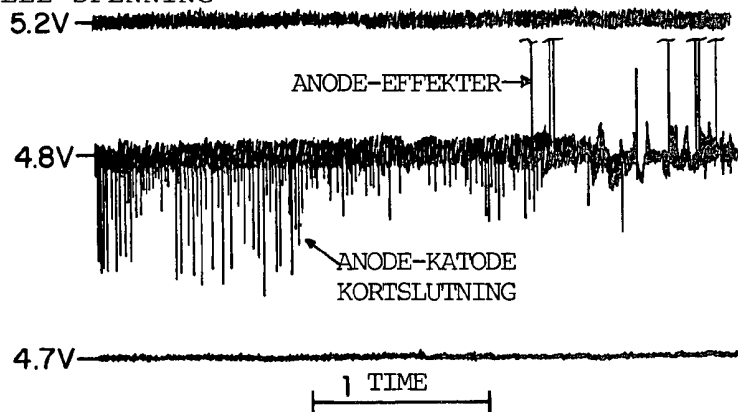


FIG. 16

168432

GJENNOMSNITTLIG
CELLE-SPENNING



ANODESTRØMTETTHET = $0,68 \text{ A/cm}^2$

HORIZONTAL Al-PUTE-KATODE

ACD = 2,5 cm

T = 975°C

SPENNINGSSTØY = 0,2 V

HORIZONTAL Al-PUTE-KATODE

ACD = 1,25 cm, T = 975°C

SPENNINGSSTØY = 0,6-0,8 V
+ AE OG KORTSLUTNINGS-
SPISSE

TiB₂ HELLENDE KATODE

HELNING = 5°

ACD = 1,25 cm, T = 960°C

SPENNINGSSTØY < 0,04 V

FIG. 17

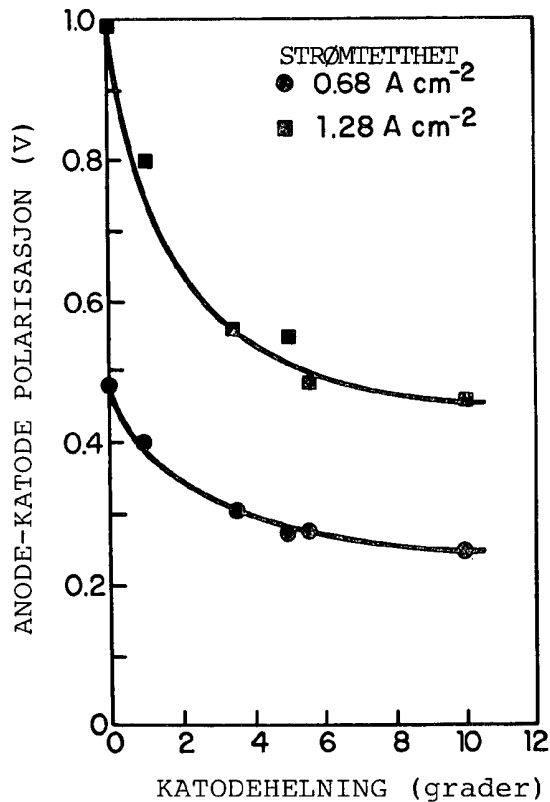


FIG. 18