

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
16. August 2012 (16.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/107400 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25C 3/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051959

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2012 (06.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011004013.7 11. Februar 2011 (11.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): SGL CARBON SE [DE/DE]; Rheingaustrasse
182, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKSTORFF, Felix
[DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen
(DE). HILTMANN, Frank [DE/DE]; Werner-von-
Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: GRAPHITIZED CATHODE BLOCK HAVING AN ABRASION-PROOF SURFACE

(54) Bezeichnung : GRAPHITIERTER KATHODENBLOCK MIT EINER ABRASIONSBESTÄNDIGEN OBERFLÄCHE

(57) Abstract: A cathode block for an aluminum electrolytic cell comprises a primary layer and a cover layer arranged thereon, the primary layer containing graphite and the cover layer being composed of a graphite composite material which contains 1 to less than 50% by weight of a hard material having a melting point of at least 1.000°C.

(57) Zusammenfassung: Ein Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle weist eine Grundsicht und eine darauf angeordnete Deckschicht auf, wobei die Grundsicht Graphit enthält und die Deckschicht aus einem 1 bis weniger als 50 Gew.-% Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthaltenden Graphitverbundwerkstoff zusammengesetzt ist.



WO 2012/107400 A2

Graphitierter Kathodenblock mit einer abrasionsbeständigen Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle.

Derartige Elektrolysezellen werden zur elektrolytischen Herstellung von Aluminium, welche industriell üblicherweise nach dem Hall-Héroult-Verfahren durchgeführt wird, eingesetzt. Bei dem Hall-Héroult-Verfahren wird eine aus Aluminiumoxid und Kryolith zusammengesetzte Schmelze elektrolysiert. Dabei dient der Kryolith, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, dazu, den Schmelzpunkt von 2.045°C für reines Aluminiumoxid auf ca. 950°C für eine Kryolith, Aluminiumoxid und Zusatzstoffe, wie Aluminiumfluorid und Calciumfluorid, enthaltende Mischung zu senken.

Die bei diesem Verfahren eingesetzte Elektrolysezelle weist einen Boden auf, der aus einer Vielzahl von aneinander angrenzenden, die Kathode ausbildenden Kathodenblöcken zusammengesetzt ist. Um den bei dem Betrieb der Zelle herrschenden thermischen und chemischen Bedingungen standzuhalten, sind die Kathodenblöcke üblicherweise aus einem kohlenstoffhaltigen Material zusammengesetzt. An den Unterseiten der Kathodenblöcke sind jeweils Nuten vorgesehen, in denen jeweils wenigstens eine Stromschiene angeordnet ist, durch welche der über die Anoden zugeführte Strom abgeführt wird. Dabei sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen die Nuten begrenzenden Wänden der Kathodenblöcke und den Stromschienen häufig mit Gusseisen ausgegossen, um durch die dadurch hergestellte Umhüllung der Stromschienen mit Gusseisen die Stromschienen elektrisch und mechanisch mit den Kathodenblöcken zu verbinden. Etwa 3 bis 5 cm oberhalb der auf der Kathodenoberseite befindlichen Schicht aus schmelzflüssigem Aluminium ist eine aus einzelnen Anodenblöcken ausgebildete Anode angeordnet, zwischen der und der Oberfläche des Aluminiums sich der Elektrolyt,

also die Aluminiumoxid und Kryolith enthaltende Schmelze, befindet. Während der bei etwa 1.000°C durchgeführten Elektrolyse setzt sich das gebildete Aluminium aufgrund seiner im Vergleich zu der des Elektrolyten größeren Dichte unterhalb der Elektrolytschicht ab, also als Zwischenschicht zwischen der Oberseite der Kathodenblöcke und der Elektrolytschicht. Bei der Elektrolyse wird das in der Kryolithschmelze gelöste Aluminiumoxid durch elektrischen Stromfluss in Aluminium und Sauerstoff aufgespalten. Elektrochemisch gesehen handelt es sich bei der Schicht aus schmelzflüssigem Aluminium um die eigentliche Kathode, da an dessen Oberfläche Aluminiumionen zu elementarem Aluminium reduziert werden. Nichtsdestotrotz wird nachfolgend unter dem Begriff Kathode nicht die Kathode aus elektrochemischer Sicht, also die Schicht aus schmelzflüssigem Aluminium verstanden, sondern das den Elektrolysezellenboden ausbildende, aus einem oder mehreren Kathodenblöcken zusammengesetzte Bauteil.

Ein wesentlicher Nachteil des Hall-Héroult-Verfahren ist es, dass dieses sehr energieintensiv ist. Zur Erzeugung von 1 kg Aluminium werden etwa 12 bis 15 kWh elektrische Energie benötigt, was bis zu 40 % der Herstellungskosten ausmacht. Um die Herstellungskosten senken zu können, ist es daher wünschenswert, den spezifischen Energieverbrauch bei diesem Verfahren so weit wie möglich zu verringern.

Aus diesem Grund werden in jüngster Zeit vermehrt Graphit-Kathoden eingesetzt, also solche aus Kathodenblöcken, welche als Hauptbestandteil Graphit enthalten. Dabei unterscheidet man zwischen graphitischen Kathodenblöcken, zu deren Herstellung als Ausgangsmaterial Graphit eingesetzt wird, und graphitierten Kathodenblöcken, zu deren Herstellung als Ausgangsmaterial ein Kohlenstoff enthaltender Graphitvorläufer eingesetzt wird, welcher durch eine anschließende Wärmebehandlung bei 2.100 bis 3.000°C zu Graphit umgewandelt wird. Graphit zeichnet sich im Vergleich zu amorphem Kohlenstoff durch einen beträchtlich niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand sowie durch eine signifikant

höhere thermische Leitfähigkeit aus, weswegen durch den Einsatz von Graphit-Kathoden bei der Elektrolyse zum einen der spezifische Energieverbrauch der Elektrolyse verringert werden kann und zum anderen die Elektrolyse bei einer höheren Stromstärke durchgeführt werden kann, was eine Erhöhung der Produktivität der einzelnen Elektrolysezelle ermöglicht. Allerdings unterliegen Kathoden bzw. Kathodenblöcke aus Graphit und insbesondere graphitierte Kathodenblöcke während der Elektrolyse infolge von Oberflächenabtrag einem starken Verschleiß, welcher beträchtlich größer ist als der Verschleiß von Kathodenblöcken aus amorphem Kohlenstoff. Dieser Abtrag der Kathodenblockoberflächen erfolgt über die Längsrichtung des Kathodenblocks nicht gleichmäßig, sondern in erhöhtem Ausmaß an den Randbereichen des Kathodenblocks, an denen bei dem Betrieb des Kathodenblocks die größte lokale elektrische Stromdichte auftritt. Dies deshalb, weil in den Randbereichen die Kontaktierung der Stromschienen mit den Stromzuführungselementen erfolgt, weswegen der resultierende elektrische Widerstand von den Stromzuführungselementen bis zu der Oberfläche des Kathodenblocks bei Fluss über die Randbereiche des Kathodenblocks geringer als bei Fluss über die Mitte des Kathodenblocks ist. Aufgrund dieser inhomogenen Stromdichteverteilung verändert sich die Oberfläche der Kathodenblöcke mit zunehmender Betriebszeit, in Längsrichtung der Kathodenblöcke gesehen, zu einem angenähert W-förmigen Profil, wobei aufgrund des ungleichmäßigen Abtrages die Nutzungsdauer der Kathodenblöcke durch die Stellen mit dem größten Abtrag begrenzt wird. Abgesehen davon verstärken mechanische Einflüsse den Verschleiß eines Kathodenblocks während der Elektrolyse. Da sich die schmelzflüssige Aluminiumschicht aufgrund der während der Elektrolyse herrschenden hohen Magnetfelder und der daraus resultierenden elektromagnetischen Wechselwirkungen ständig in Bewegung befindet, tritt auf der Kathodenblockoberfläche eine nicht unerhebliche Partikelabrasion auf, welche bei Graphit-Kathodenblöcke zu einer beträchtlich höheren Abnutzung als bei Kathodenblöcken aus amorphem Kohlenstoff führt.

Zudem ist aus der DE 197 14 433 C2 ein Kathodenblock mit einer wenigstens 80 Gew.-% Titandiborid enthaltenden Beschichtung bekannt, welche durch Plasmaspritzen von Titandiborid auf die Oberfläche des Kathodenblocks hergestellt wird. Durch diese Beschichtung soll die Abrasionsbeständigkeit des Kathodenblocks verbessert werden. Solche Beschichtungen aus reinem Titandiborid oder mit einem sehr hohen Gehalt an Titandiborid sind jedoch sehr spröde und damit rissanfällig. Zudem ist die spezifische thermische Ausdehnung dieser Beschichtungen etwa doppelt so hoch wie die von Kohlenstoff, weswegen die Beschichtung eines solchen Kathodenblocks bei der Verwendung in einer Schmelzflusselektrolyse nur eine geringe Lebensdauer aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Kathodenblock bereitzustellen, der einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist, der bevorzugt gut mit Aluminiumschmelze benetzbar ist, und welcher insbesondere eine hohe Abrasionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit gegenüber den bei dem Betrieb bei einer Schmelzflusselektrolyse herrschenden abrasiven, chemischen und thermischen Bedingungen aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch einen Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle mit einer Grundschicht und mit einer Deckschicht, wobei die Grundschicht Graphit enthält und die Deckschicht aus einem 1 bis weniger als 50 Gew.-% Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthaltenden Graphitverbundwerkstoff zusammengesetzt ist.

Diese Lösung beruht auf der Erkenntnis, dass durch das Vorsehen einer Deckschicht aus einem Graphitverbundwerkstoff, welcher nicht weniger als 1 Gew.-%, aber maximal weniger als 50 Gew.-% Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthält, auf einer Graphit enthaltenden Grundschicht ein Kathodenblock erhalten wird, welcher einen für einen energieeffizienten Betrieb einer Schmelzflusselektrolyse ausreichend geringen spezifischen elektrischen Wider-

stand aufweist und zudem sehr abrasionsbeständig und daher verschleißbeständig gegenüber den bei der Schmelzflusselektrolyse herrschenden abrasiven, chemischen und thermischen Bedingungen ist. Dabei war es insbesondere überraschend, dass dadurch die bei herkömmlichen Kathodenblöcken aus Graphit während der Elektrolyse infolge von inhomogener Abrasion über die Kathodenblocklängsrichtung auftretende Ausbildung eines W-förmigen Profils verhindert bzw. zumindest stark verringert wird.

Mithin zeichnet sich der Kathodenblock gemäß der vorliegenden Erfindung durch die mit dem Vorsehen von Graphit in der Grundschicht und in der Deckschicht des Kathodenblocks verbundenen Vorteile aus, wie insbesondere durch einen geringen elektrischen Widerstand des Kathodenblocks, ohne allerdings die aus der Verwendung von Graphit resultierenden Nachteile aufzuweisen, wie mangelnde Benetzbarkeit durch Aluminiumschmelze und insbesondere eine geringe Abrasions- bzw. Verschleißbeständigkeit. Vielmehr wird aufgrund der in dem erfindungsgemäßen Kathodenblock vorgesehenen Hartstoff enthaltenden Deckschicht eine hervorragende Abrasionsbeständigkeit und daher Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks erreicht. Da dieser Hartstoff nur in der Deckschicht, nicht aber in der Grundschicht enthalten ist, werden jedoch mögliche Nachteile infolge des Hartstoffzusatzes, wie eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit des Kathodenblocks, vermieden. Zudem tendiert die Oberfläche des erfindungsgemäßen Kathodenblocks trotz der Verwendung einer Hartstoff enthaltenden Deckschicht überraschenderweise nicht zu Rissbildung und zeichnet sich insbesondere auch nicht durch eine nachteilig hohe Sprödigkeit aus. Alles in allem ist der erfindungsgemäße Kathodenblock bezüglich der Durchführung einer Schmelzflusselektrolyse mit einer Aluminiumoxid und Kryolith enthaltenen Schmelze zur Herstellung von Aluminium langzeitstabil und erlaubt die Durchführung der Schmelzflusselektrolyse mit einem sehr geringen spezifischen Energieverbrauch.

Unter Hartstoff wird im Sinne der vorliegenden Erfindung im Einklang mit der fachüblichen Definition dieses Begriffs ein Material verstanden, welches sich insbesondere auch bei hohen Temperaturen von 1.000°C und höher durch eine besonders hohe Härte auszeichnet.

Vorzugsweise ist der Schmelzpunkt des eingesetzten Hartstoffs beträchtlich höher als 1.000°C, wobei sich insbesondere Hartstoffe mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.500°C, bevorzugt Hartstoffe mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 2.000°C und besonders bevorzugt Hartstoffe mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 2.500°C als besonders geeignet erwiesen haben.

Grundsätzlich können in der Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks alle Hartstoffe eingesetzt werden. Gute Ergebnisse werden jedoch insbesondere mit Hartstoffen erhalten, welche eine gemäß der DIN EN 843-4 gemessene Knoop Härte von wenigstens 1.000 N/mm², bevorzugt von wenigstens 1.500 N/mm², besonders bevorzugt von wenigstens 2.000 N/mm² und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 2.500 N/mm² aufweisen.

Gemäß einer ersten ganz besonders bevorzugt Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks als Hartstoff ein hartes Kohlenstoffmaterial mit einer gemäß der DIN EN 843-4 gemessenen Knoop Härte von wenigstens 1.000 N/mm², bevorzugt von wenigstens 1.500 N/mm², besonders bevorzugt von wenigstens 2.000 N/mm² und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 2.500 N/mm². Unter Kohlenstoffmaterial wird hier insbesondere ein mehr als 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% Kohlenstoff enthaltendes Material verstanden.

Bei dem Kohlenstoffmaterial handelt es sich bevorzugt um ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Koks, Anthrazit, Ruß, glasartigem Kohlenstoff und

Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Materialien und besonders bevorzugt um Koks. Diese Gruppe von Verbindungen wird im Folgenden auch als "nicht-graphitierbare Kohlenstoffe" bezeichnet, und zwar in dem Sinne von nicht oder zumindest schlecht graphitierbarem Kohlenstoff gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 10 2010 029 538.8, auf die diesbezüglich Bezug genommen wird. Schlecht graphitierbare Kokse sind insbesondere Hartkoks, wie etwa Acetylenkoks.

Insbesondere für Kathodenblöcke aus graphitiertem Kohlenstoff zusammengesetzten Grund- und Deckschichten wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, dass die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks als Hartstoff ein Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ausgewählt aus Koks, Anthrazit, Ruß und glasartigem Kohlenstoff und besonders bevorzugt Koks, mit einer geringen Graphitierbarkeit enthält. Graphitierte Kathodenblöcke werden hergestellt, indem ein Kohlenstoff enthaltender Graphitvorläufer mit Bindemittel vermischt wird und diese Mischung zu der Form eines Kathodenblocks geformt wird, anschließend carbonisiert sowie schließlich graphitiert wird. Indem zu dieser Graphitvorläufer und Bindemittel enthaltenden Mischung nunmehr als Hartstoff ein eine geringe Graphitierbarkeit aufweisendes Kohlenstoffmaterial zugesetzt wird, wird während der abschließenden Graphitierung eine Zerstörung des Hartstoffadditivs bzw. eine Umwandlung des Hartstoffs zu vergleichsweise weichem Graphit verhindert oder zumindest stark reduziert und dieser kann so nach der Graphitierung seine Aufgabe erfüllen, nämlich die Abrasionsbeständigkeit des Kathodenblocks zu erhöhen. Unter Kohlenstoffmaterial mit einer geringen Graphitierbarkeit wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Kohlenstoffmaterial verstanden, welches einen nach Maire und Mehring (J.Maire, J.Mehring, Proceedings of the 4th Conference on Carbon, Pergamon Press 1960 Seiten 345 bis 350) nach einer Wärmebehandlung bei 2.800°C aus dem mittleren Schichtabstand $c/2$ berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 aufweist. Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn das Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ausgewählt aus

Koks, Anthrazit, Ruß und glasartigem Kohlenstoff, einen Graphitierungsgrad von maximal 0,4 und besonders bevorzugt von maximal 0,3 aufweist.

Um eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit des Kathodenblocks und insbesondere der Deckschicht des Kathodenblocks zu erreichen, ist es bevorzugt, dass die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% des Kohlenstoffmaterials als Hartstoff enthält. So wird eine besonders optimale Balance zwischen hoher Abrasionsbeständigkeit und ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit der Deckschicht erreicht.

Zudem ist es bevorzugt, dass das als Hartstoff in der Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks eingesetzte Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ausgewählt aus Koks, Anthrazit, Ruß und glasartigem Kohlenstoff und besonders bevorzugt Koks, eine Korngröße von bis zu 3 mm und bevorzugt von bis zu 2 mm aufweist.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform weisen die einzelnen Partikel eine Zwiebelschalenstruktur auf, worunter im Sinne der vorliegenden Erfindung ein mehrschichtiger Aufbau verstanden wird, in dem eine Innenschicht aus Partikeln mit kugelförmiger bis ellipsoidförmiger Gestalt vollständig oder zumindest teilweise von wenigstens einer Zwischenschicht und einer Außenschicht bedeckt ist.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn als Hartstoff ein Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ausgewählt aus Koks, Anthrazit, Ruß und glasartigem Kohlenstoff und besonders bevorzugt Koks, eingesetzt wird, bei welchem die scheinbare Stapelhöhe des Kohlenstoffmaterials nach einer Temperaturbehandlung von 2.800°C bevorzugt weniger als 20 nm beträgt, wohingegen die spezifische BET-Oberfläche der Partikel des Kohlenstoffmaterials vorzugsweise 10 bis 40 m²/g und besonders bevorzugt 20 bis 30 m²/g beträgt.

Ein bevorzugtes Beispiel für Koks mit einem vorstehend genannten niedrigen Graphitierungsgrad ist Koks, welcher bei der Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Acetylen, als Nebenprodukt anfällt und nachfolgend, unabhängig von der Art des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, bei deren Herstellung er anfällt, als Acetylenkoks bezeichnet wird. Als besonders geeignet für diesen Zweck hat sich Acetylenkoks erwiesen, welcher aus den Rohölfraktionen oder Steamcrackrückständen erhältlich ist, welche bei dem Quenchen von Reaktionsgas in der Synthese von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Acetylen, verwendet werden. Zur Herstellung dieses Kokes wird das Quenchöl bzw. Rußgemisch zu einem auf etwa 500°C erhitzten Koker geführt wird. In dem Koker verdampfen flüssige Bestandteile des Quenchöls, während sich der Koks auf dem Boden des Kokers sammelt. Ein entsprechendes Verfahren wird beispielsweise in der DE 29 47 005 A1 beschrieben. Auf diese Weise wird ein feinkörniger, zwiebelschalenartiger Koks gewonnen, der bevorzugt einen Kohlenstoffgehalt von wenigstens 96 Gew.-% aufweist und einen Aschegehalt von maximal 0,05 Gew.-% und bevorzugt von maximal 0,01 Gew.-% aufweist.

Der Acetylenkoks weist bevorzugt eine Kristallitgröße in der c-Richtung L_c von weniger als 20 nm auf, wobei die Kristallitgröße in der a-Richtung L_a vorzugsweise weniger als 50 nm und besonders bevorzugt weniger als 40 nm beträgt.

Ein weiteres bevorzugtes Beispiel für Koks, welcher zusätzlich zu oder als Alternative zu Acetylenkoks als Hartstoff eingesetzt werden kann, ist Koks, welcher in Wirbelschichtverfahren hergestellt wird, wie beispielsweise bei dem von Exxon Mobile entwickelten Flexicoking-Verfahren, einem thermischen Crackverfahren unter Verwendung von Wirbelschichtreaktoren. Mit diesem Verfahren wird Koks mit kugelförmiger bis ellipsoidförmiger Gestalt erhalten, welcher zwiebelschalenartig aufgebaut ist.

Ein noch weiteres bevorzugtes Beispiel für Koks, welcher zusätzlich zu oder als Alternative zu dem zuvor beschriebenen Acetylenkoks und/oder durch Flexico-king-Verfahren erhaltenen Koks als Hartstoff eingesetzt werden kann, ist Schrotkoks bzw. "shot"-Koks, welcher durch verzögertes Koks bilden ("*delayed coking*") hergestellt wird. Die Partikel dieses Koks weisen eine sphärische Morphologie auf.

Abgesehen von dem Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ausgewählt aus Koks, Anthrazit, Ruß und glasartigem Kohlenstoff und besonders bevorzugt Koks, als Hartstoff enthält die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks Graphit, bevorzugt graphitierten Kohlenstoff und gegebenenfalls carbonisiertes und/oder graphitiertes Bindemittel, wie Pech, insbesondere Steinkohlenteerpech und/oder Petroleumpech, Teer, Bitumen, Phenolharz oder Furanharz. Wenn nachfolgend Pech erwähnt wird, sind damit alle dem Fachmann bekannten Pechsorten gemeint. Dabei bildet der Graphit oder bevorzugt graphitierte Kohlenstoff zusammen mit dem carbonisierten und/oder graphitierten Bindemittel die Matrix, in welcher der Hartstoff eingebettet ist. Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn die Deckschicht 99 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 99 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 80 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

Gemäß einer zweiten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks als Hartstoff eine nichtoxidische Keramik, welche bevorzugt aus wenigstens einem Metall der 4. bis 6. Nebengruppe und wenigstens einem Element aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zusammengesetzt ist. Darunter fallen insbesondere Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride und Metallcarbonitride mit einem Metall der 4. bis 6. Nebengruppe, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom oder Wolfram.

Konkrete Beispiele für geeignete Vertreter aus diesen Gruppen sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Tantaltriborid, Titancarbid, Borcarbid, Titancarbonitrid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Vanadiumcarbid, Titannitrid, Bornitrid, Siliciumnitrid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und beliebigen chemischen Kombinationen und/oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht. Gute Ergebnisse werden insbesondere mit Titandiborid, Titancarbid, Titancarbonitrid und/oder Titannitrid erhalten. Höchst bevorzugt enthält die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks als Hartstoff Titandiborid. Alle der vorgenannten Hartstoffe können alleine eingesetzt werden oder es kann eine beliebige chemische Kombination und/oder Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass der in der Deckschicht des Kathodenblocks gemäß dieser zweiten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthaltene Hartstoff eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweist, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß dem Internationalen Standard ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ($d_{3,50}$) 10 bis 20 μm beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass nichtoxidische Keramik als Hartstoff, insbesondere nichtoxidische Titankeramik und speziell Titandiborid, mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung nicht nur eine sehr gute Benetzbarkeit der Oberfläche des Kathodenblocks bedingt, weswegen eine Schlammablagung und Schlammablagerung auf der Oberfläche des Kathodenblocks zuverlässig verhindert wird, sondern insbesondere auch zu einer hervorragenden Abrasionsbeständigkeit und damit Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks führt. Zudem wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschenderweise festgestellt, dass dieser Effekt insbesondere auch bei vergleichsweise geringen Mengen keramischen Hartstoffs, bevorzugt Titandi-

borid, von weniger als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt sogar bei Mengen von lediglich 10 bis 20 Gew.-% in der Deckschicht erreicht wird. Dadurch kann auf eine hohe Konzentration von keramischem Hartstoff in der Deckschicht, welche zu einer spröden Kathodenblockoberfläche führt, verzichtet werden. Ferner zeichnet sich keramischer Hartstoff mit einer vorstehend definierten, monomodalen Partikelgrößenverteilung auch durch eine sehr gute Verarbeitbarkeit aus. Insbesondere ist die Staubneigung eines solchen Hartstoffs beispielsweise bei dem Einfüllen in einen Mischbehälter oder bei dem Transport des Hartstoffpulvers ausreichend niedrig und tritt beispielsweise bei dem Mischen allenfalls eine geringe Agglomeratbildung auf. Außerdem weist ein solches Hartstoffpulver eine ausreichend hohe Fließfähigkeit und Rieselfähigkeit auf, so dass dieses beispielsweise mit einer herkömmlichen Fördervorrichtung zu einer Mischvorrichtung gefördert werden kann. Aus alledem folgt nicht nur eine einfache und kostengünstige Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Kathodenblöcke, sondern folgt insbesondere auch eine sehr homogene Verteilung des Hartstoffs in der Deckschicht der Kathodenblöcke.

Vorzugsweise weist der in der Deckschicht des Kathodenblocks gemäß der zweiten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthaltene Hartstoff, bevorzugt Titandiborid, eine monomodale Partikelgrößenverteilung auf, wobei die wie vorstehend bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ($d_{3,50}$) 12 bis 18 μm und besonders bevorzugt 14 bis 16 μm beträgt.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann der in der Deckschicht des Kathodenblocks enthaltene keramische Hartstoff eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweisen, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß dem Internationalen Standard ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ($d_{3,50}$) 3 bis 10 μm und bevorzugt 4 bis 6 μm beträgt. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichtoxidische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass der keramische Hartstoff eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete $d_{3,90}$ -Partikelgröße von 20 bis 40 μm und bevorzugt von 25 bis 30 μm aufweist. Vorzugsweise weist der keramische Hartstoff einen solchen $d_{3,90}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform ist der keramische Hartstoff bevorzugt eine nichtoxidische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid. Dadurch werden die für die vorstehende Ausführungsform genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann der in der Deckschicht des Kathodenblocks enthaltene keramische Hartstoff eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete $d_{3,90}$ -Partikelgröße von 10 bis 20 μm und bevorzugt von 12 bis 18 μm aufweisen. Vorzugsweise weist der keramische Hartstoff einen solchen $d_{3,90}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichtoxidische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der keramische Hartstoff eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete $d_{3,10}$ -Partikelgröße von 2 bis 7 μm und bevorzugt von 3 bis 5 μm auf. Vorzugsweise weist der Hartstoff einen solchen $d_{3,10}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten $d_{3,90}$ -Wert und/oder $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform ist der Hartstoff bevorzugt eine nichtoxidische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid. Dadurch werden die für die vorstehenden Ausführungsformen genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann der in der Deckschicht des Kathodenblocks enthaltene keramische Hartstoff eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete $d_{3,10}$ -Partikelgröße von 1 bis 3 μm und bevorzugt von 1 bis 2 μm aufweisen. Vorzugsweise weist der Hartstoff einen solchen $d_{3,10}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten $d_{3,90}$ -Wert und/oder $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichtoxidische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

Zudem ist es bevorzugt, wenn die nichtoxidische Keramik als Hartstoff, insbesondere eine nichtoxidische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid, eine Partikelgrößenverteilung aufweist, welche durch einen gemäß der nachfolgenden Gleichung berechneten Span-Wert:

$$\text{Span} = (d_{3,90} - d_{3,10})/d_{3,50}$$

von 0,65 bis 3,80 und besonders bevorzugt von 1,00 bis 2,25 charakterisiert ist. Vorzugsweise weist der Hartstoff einen solchen Span-Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten $d_{3,90}$ -Wert und/oder $d_{3,50}$ -Wert und/oder $d_{3,10}$ -Wert auf. Dadurch werden die für die vorstehenden Ausführungsformen genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Wie vorstehend dargelegt, eignen sich als nichtoxidischer keramischer Hartstoff in der Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks insbesondere nichtoxidische Titankeramiken, wie bevorzugt Titancarbid, Titancarbonitrid, Titanitrid und höchst bevorzugt Titandiborid. Aus diesem Grund wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, dass der Hartstoff zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 99 Gew.-% und höchst bevor-

zugt vollständig aus nichtoxidischer Keramik, bevorzugt nichtoxidischer Titankeramik und insbesondere bevorzugt aus Titandiborid besteht.

Die Gesamtmenge des keramischen Hartstoffs in der Deckschicht beträgt erfindungsgemäß wenigstens 1 Gew.-%, aber maximal weniger als 50 Gew.-%. Bei einer in diesem Wertebereich liegenden Hartstoffmenge enthält die Deckschicht genügend Hartstoff, um einerseits der Deckschicht zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit eine exzellente Härte und Abriebsfestigkeit zu verleihen, und, um andererseits eine zur Vermeidung von Schlammablagung und Schlammablagerung ausreichend hohe Benetzbarkeit der Deckschichtoberfläche mit flüssigem Aluminium zu verleihen, wodurch die Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks weiter erhöht wird und der spezifische Energieverbrauch während einer Schmelzflusselektrolyse weiter verringert wird; gleichzeitig enthält die Deckschicht jedoch eine ausreichend niedrige Menge an Hartstoff, so dass die Oberfläche der Deckschicht aufgrund des Hartstoffzusatzes nicht eine für eine ausreichend hohe Langzeitstabilität zu hohe Sprödigkeit aufweist.

Gute Ergebnisse werden dabei insbesondere erhalten, wenn die Deckschicht bei der zweiten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% einer nichtoxidischen Keramik, bevorzugt einer nichtoxidischen Titankeramik und insbesondere bevorzugt Titandiborid, als Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthält.

Abgesehen von der nichtoxidischen Keramik als Hartstoff enthält die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblocks gemäß der zweiten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung graphitischen oder bevorzugt graphitierten Kohlenstoff und gegebenenfalls carbonisiertes und/oder graphitiertes Bindemittel, wie Pech, insbesondere Steinkohlenteerpech und/oder Petroleumpech, Teer, Bitumen, Phenolharz oder Furanharz. Dabei bildet der

graphitische oder bevorzugt graphitierte Kohlenstoff zusammen mit dem optionalen Bindemittel die Matrix, in welcher der keramische Hartstoff eingebettet ist. Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn die Deckschicht 99 bis mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 80 Gew.-% Graphit enthält.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird für die Graphit enthaltende Kathodenblock-Deckschicht vorgeschlagen, dass die Deckschicht einen vertikalen spezifischen elektrischen Widerstand bei 950°C von 5 bis 20 $\Omega \mu\text{m}$ und bevorzugt von 9 bis 13 $\Omega \mu\text{m}$ aufweist. Dies entspricht einem vertikalen spezifischen Widerständen bei Raumtemperatur von 5 bis 25 $\Omega \mu\text{m}$ bzw. von 10 bis 15 $\Omega \mu\text{m}$. Unter vertikalem spezifischem elektrischem Widerstand wird in diesem Zusammenhang der spezifische elektrische Widerstand in der Einbausituation in vertikaler Richtung des Kathodenblocks verstanden.

Grundsätzlich sollte die Dicke der Deckschicht so gering wie möglich, sein, um die Kosten für einen im Fall der Keramiken teuren Hartstoff so gering wie möglich zu halten, aber ausreichend groß, damit die Deckschicht eine ausreichend hohe Verschleißbeständigkeit und Lebensdauer aufweist. Im Falle aller Hartstoffe sollen durch eine möglichst geringe Deckschicht die guten Eigenschaften des Kathodengrundkörpers möglichst wenig verschlechtert werden. Gute Ergebnisse werden bezüglich dieser Gründe insbesondere erhalten, wenn die Dicke der Deckschicht 1 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 40 %, besonders bevorzugt 10 bis 30 % und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 %, beispielsweise ca. 20 %, der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt.

Beispielsweise kann die Deckschicht eine Dicke bzw. Höhe von 50 bis 400 mm, bevorzugt von 50 bis 200 mm, besonders bevorzugt von 70 bis 180 mm, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 170 mm und höchst bevorzugt von etwa 150 mm aufweisen. Unter Dicke bzw. Höhe wird dabei der Abstand von der Unterseite

der Deckschicht bis zu der Stelle der höchsten Erhebung der Deckschicht verstanden.

Gemäß einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Grundsicht zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 99 Gew.-% und höchst bevorzugt vollständig aus einer Mischung aus Graphit und Bindemittel, wie carbonisiertem bzw. graphitiertem Pech, zusammengesetzt. Eine solche Grundsicht weist einen geeignet niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand auf. Dabei ist diese Mischung bevorzugt aus 70 bis 95 Gew.-% Graphit und 5 bis 30 Gew.-% Bindemittel und besonders bevorzugt aus 80 bis 90 Gew.-% Graphit und 10 bis 20 Gew.-% Bindemittel, wie beispielsweise aus 85 Gew.-% Graphit und 15 Gew.-% carbonisiertem bzw. graphitiertem Pech, zusammengesetzt.

Vorzugsweise sind sowohl die Oberseite der Grundsicht als auch die Unterseite der Deckschicht und somit auch die Grenzfläche zwischen der Grundsicht und der Deckschicht im Wesentlichen planar ausgestaltet. Beide Schichten des Kathodenblocks können durch einen Rüttelprozess oder durch ein Pressverfahren im Grünzustand miteinander verbunden werden. Unter "im Wesentlichen planar" wird in diesem Zusammenhang verstanden, dass die Grundsicht nicht profiliert ist und das Profil mit einer Deckschicht versehen ist.

Auch wenn dies nicht bevorzugt ist, kann zwischen der Grundsicht und der Deckschicht eine Zwischenschicht vorgesehen sein, welche beispielsweise wie die Deckschicht aufgebaut ist, ausgenommen, dass die Zwischenschicht eine niedrigere Konzentration an Hartstoff aufweist als die Deckschicht.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass die Grundsicht einen vertikalen elektrischen spezifischen Widerstand bei 950°C von

13 bis 18 $\Omega \mu\text{m}$ und bevorzugt von 14 bis 16 $\Omega \mu\text{m}$ aufweist. Dies entspricht vertikalen elektrischen spezifischen Widerständen bei Raumtemperatur von 14 bis 20 $\Omega \mu\text{m}$ bzw. von 16 bis 18 $\Omega \mu\text{m}$.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kathode, welche wenigstens einen zuvor beschriebenen Kathodenblock enthält, wobei der Kathodenblock an der der Deckschicht gegenüberliegenden Seite der Grundschicht wenigstens eine Nut aufweist, wobei in der wenigstens einen Nut wenigstens eine Stromschiene vorgesehen ist, um der Kathode während der Elektrolyse Strom zuzuführen.

Um die wenigstens eine Stromschiene fest an dem Kathodenblock zu befestigen, und, um den elektrischen Widerstand erhöhende Hohlräume zwischen der Stromschiene und dem Kathodenblock zu vermeiden, ist es zudem bevorzugt, dass die wenigstens eine Stromschiene zumindest bereichsweise und besonders bevorzugt vollumfangsflächig eine Umhüllung aus Gusseisen aufweist. Diese Umhüllung kann dadurch hergestellt werden, dass die wenigstens eine Stromschiene in die Nut des Kathodenblocks eingefügt wird und dann in den Zwischenraum zwischen der Stromschiene und den die Nut begrenzenden Wänden Gusseisen eingefüllt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines zuvor beschriebenen Kathodenblocks bzw. einer zuvor beschriebenen Kathode zur Durchführung einer Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Metall, wie insbesondere von Aluminium.

Vorzugsweise wird der Kathodenblock bzw. die Kathode zur Durchführung einer Schmelzflusselektrolyse mit einer Schmelze aus Kryolith und Aluminiumoxid zur Herstellung von Aluminium eingesetzt, wobei die Schmelzflusselektrolyse besonders bevorzugt als Hall-Héroult-Verfahren durchgeführt wird.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung rein beispielhaft anhand vorteilhafter Ausführungsformen und unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung beschrieben.

Dabei zeigt:

Figur 1 einen schematischen Querschnitt eines Ausschnitts einer Aluminium-Elektrolysezelle, welche einen Kathodenblock gemäß eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung umfasst.

In der Fig. 1 ist ein Querschnitt eines Ausschnitts einer Aluminium-Elektrolysezelle 10 mit einer Kathode 12 gezeigt, die gleichzeitig den Boden einer Wanne für während des Betriebs der Elektrolysezelle 10 erzeugte Aluminiumschmelze 14 und für eine oberhalb der Aluminiumschmelze 14 befindliche Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelze 16 bildet. Mit der Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelze 16 steht eine Anode 18 der Elektrolysezelle 10 in Kontakt. Seitlich wird die durch den unteren Teil der Aluminium-Elektrolysezelle 10 gebildete Wanne durch eine in der Fig. 1 nicht dargestellte Auskleidung aus Kohlenstoff und/oder Graphit begrenzt.

Die Kathode 12 umfasst mehrere Kathodenblöcke 20, 20', 20'', die jeweils über eine in eine zwischen den Kathodenblöcken 20, 20', 20'' angeordnete Stampfmasenfuge 22, 22' eingefügte Stampfmasse 24, 24' miteinander verbunden sind. Gleichermaßen umfasst die Anode 18 mehrere Anodenblöcke 26, 26', wobei die Anodenblöcke 26, 26' jeweils etwa doppelt so breit und etwa halb so lang wie die Kathodenblöcke 20, 20', 20'' sind. Dabei sind die Anodenblöcke 26, 26' so über den Kathodenblöcken 20, 20', 20'' angeordnet, dass jeweils ein Anodenblock 26, 26' in der Breite zwei nebeneinander angeordnete Kathodenblöcke 20, 20', 20''

abdeckt und jeweils ein Kathodenblock 20, 20', 20" in der Länge zwei nebeneinander angeordnete Anodenblöcke 26, 26' abdeckt.

Jeder Kathodenblock 20, 20', 20" besteht aus einer unteren Grundschicht 30, 30', 30" und einer darüber angeordneten und damit fest verbundenen Deckschicht 32, 32', 32". Die Grenzflächen zwischen den Grundschichten 30, 30', 30" sowie den Deckschichten 32, 32', 32" sind planar. Während die Grundschichten 30, 30', 30" der Kathodenblöcke 20, 20', 20" jeweils eine Graphit-Materialstruktur aufweisen, welche z. B. durch Abformen einer Mischung aus Petrolkoks und Steinkohlenteerpech mit anschließender thermischer Behandlung bei bis zu 3000 °C erzeugt wird, sind die Deckschichten 32, 32', 32" jeweils aus einem Acetylenkoks enthaltenden Graphit-Verbundwerkstoff zusammengesetzt, der 20 Gew.-% Acetylenkoks, Graphit und carbonisiertes bzw. graphitiertes Pech als Bindemittel enthält. Der in den Deckschichten 32, 32', 32" enthaltene Acetylenkoks weist eine Korngröße von 0,2 bis 1 mm auf.

Jeder Kathodenblock 20, 20', 20" weist eine Breite von 650 mm und eine Höhe von insgesamt 550 mm auf, wobei die Grundschichten 30, 30', 30" jeweils eine Höhe von 450 mm aufweisen und die Deckschichten 32, 32', 32" jeweils eine Höhe von 100 mm aufweisen. Der Abstand zwischen den Anodenblöcken 26, 26' und den Kathodenblöcken 20, 20', 20" beträgt ca. 200 bis ca. 350 mm, wobei die dazwischen angeordnete Schicht aus Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelze 16 eine Dicke von ca. 50 mm aufweist und die darunter angeordnete Schicht aus Aluminiumschmelze 14 ebenfalls eine Dicke von ca. 150 bis ca. 300 mm aufweist.

Schließlich umfasst jeder Kathodenblock 20, 20', 20" an seiner Unterseite jeweils zwei Nuten 38, 38' mit jeweils einem rechtwinkligen, nämlich im Wesentlichen rechteckigen Querschnitt, wobei in jeder Nut 38, 38' jeweils eine Stromschiene 40, 40' aus Stahl mit einem ebenfalls rechtwinkligen bzw. im Wesentlichen rechteckigen Querschnitt aufgenommen ist. Die Zwischenräume zwischen den Stromschie-

nen 40, 40' und den die Nuten 38, 38' begrenzenden Wänden sind dabei jeweils mit Gusseisen (nicht dargestellt) ausgegossen, wodurch die Stromschienen 40, 40' fest mit den die Nuten 38, 38' begrenzenden Wänden verbunden sind. Vorzugsweise werden sowohl die Nuten 38, 38' als auch die Vertiefungen 34, 34' an der Oberseite der Deckschichten 32, 32', 32'' während des Formgebungsprozesses angelegt, und zwar beispielsweise durch Rüttelformen und/oder Stempel.

Bezugszeichenliste

10	Aluminium-Elektrolysezelle
12	Kathode
14	Aluminiumschmelze
16	Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelze
18	Anode
20, 20', 20''	Kathodenblock
22, 22'	Stampfmassenfuge
24, 24'	Stampfmasse
26, 26'	Anodenblock
30, 30', 30''	Grundsicht
32, 32', 32''	Deckschicht
38, 38'	Nut
40, 40'	Stromschiene

Patentansprüche:

1. Kathodenblock (20, 20', 20'') für eine Aluminium-Elektrolysezelle mit einer Grundsicht (30, 30', 30'') und mit einer Decksicht (32, 32', 32''), wobei die Grundsicht (30, 30', 30'') Graphit enthält und die Decksicht (32, 32', 32'') einen 1 bis weniger als 50 Gew.-% Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthaltenden Graphitverbundwerkstoff enthält.
2. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Decksicht (32, 32', 32'') enthaltende Hartstoff eine gemäß der DIN EN 843-4 gemessene Knoop Härte von wenigstens 1.000 N/mm², bevorzugt von wenigstens 1.500 N/mm², besonders bevorzugt von wenigstens 2.000 N/mm² und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 2.500 N/mm² aufweist.
3. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Decksicht (32, 32', 32'') enthaltende Hartstoff ein mehr als 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% Kohlenstoff enthaltendes Material ist.
4. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoff enthaltende Material aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Koks, Anthrazit, Ruß, glasartigem Kohlenstoff und beliebigen chemischen Kombinationen und/oder beliebigen Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Materialien besteht.

5. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Hartstoff ein Kohlenstoff enthaltende Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800°C aus dem mittleren Schichtabstand $c/2$ berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50, bevorzugt mit einem Graphitierungsgrad von maximal 0,4 und ganz besonders bevorzugt mit einem Graphitierungsgrad von maximal 0,3 ist.
6. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (32, 32', 32'') als Hartstoff 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Kohlenstoff enthaltendes Material enthält.
7. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartstoff in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Kohlenstoff enthaltende Material eine Korngröße von bis zu 3 mm und bevorzugt von bis zu 2 mm aufweist.
8. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartstoff in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Kohlenstoff enthaltende Material, bevorzugt Koks, einen durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand $c/2$ von wenigstens 0,339 nm aufweist.
9. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 8,

- dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartstoff in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Kohlenstoff enthaltende Material, bevorzugt Koks, einen durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand $c/2$ von 0,340 bis 0,344 nm aufweist.
10. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartstoff in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Kohlenstoff enthaltende Material, bevorzugt Koks, aus Partikeln mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g und bevorzugt von 20 bis 30 m²/g besteht.
11. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Hartstoff eine nichtoxidische Keramik ist, welche bevorzugt aus wenigstens einem Metall der 4. bis 6. Nebengruppe und wenigstens einem Element aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zusammengesetzt ist.
12. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Hartstoff aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Tantaldiborid, Titancarbid, Borcarbid, Titancarbonitrid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Vanadiumcarbid, Titannitrid, Bornitrid, Siliciumnitrid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und beliebigen chemischen Kombinationen und/oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht.
13. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach Anspruch 11 oder 12,

dadurch gekennzeichnet, dass
der in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Hartstoff eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweist, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ($d_{3,50}$) 10 bis 20 μm , bevorzugt 12 bis 18 μm und besonders bevorzugt 14 bis 16 μm beträgt.

14. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
der in der Deckschicht (32, 32', 32'') enthaltene Hartstoff eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweist, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ($d_{3,50}$) 3 bis 10 μm und bevorzugt 4 bis 6 μm beträgt.
15. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte $d_{3,90}$ -Partikelgröße des Hartstoffs 20 bis 40 μm und bevorzugt 25 bis 30 μm beträgt.
16. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte $d_{3,90}$ -Partikelgröße des Hartstoffs 10 bis 20 μm und bevorzugt 12 bis 18 μm beträgt.

17. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 16,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte $d_{3,10}$ -
Partikelgröße des Hartstoffs 2 bis 7 μm und bevorzugt 3 bis 5 μm beträgt.
18. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 16,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
die durch statische Lichtstreuung gemäß der ISO 13320-1 bestimmte $d_{3,10}$ -
Partikelgröße des Hartstoffs 1 bis 3 μm und bevorzugt 1 bis 2 μm beträgt.
19. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 18,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
der Hartstoff eine nichtoxidische Titankeramik und bevorzugt Titandiborid ist
und eine Partikelgrößenverteilung aufweist, welche einen gemäß der nach-
folgenden Gleichung berechneten Span-Wert:
- $$\text{Span} = (d_{3,90} - d_{3,10})/d_{3,50}$$
- von 0,65 bis 3,80 und besonders bevorzugt von 1,00 bis 2,25 aufweist.
20. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 19,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass
der Hartstoff wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%,
besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt
wenigstens 99 Gew.-% und höchst bevorzugt 100 Gew.-% einer nichtoxidi-

schen Keramik, bevorzugt einer nichtoxidischen Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid enthält.

21. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Deckschicht (32, 32', 32'') 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% eines Hartstoffs mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000°C enthält.
22. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Deckschicht (32, 32', 32'') 99 bis mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 80 Gew.-% Graphit enthält.
23. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Deckschicht (32, 32', 32'') einen vertikalen spezifischen elektrischen Widerstand bei 950°C von 5 bis 20 $\Omega \mu\text{m}$ und bevorzugt von 9 bis 13 $\Omega \mu\text{m}$ aufweist.
24. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Dicke der Deckschicht (32, 32', 32'') 1 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 40 %, besonders bevorzugt 10 bis 30 % und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 % der Gesamthöhe des Kathodenblocks (20, 20', 20'') beträgt.

25. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundsicht (30, 30', 30'') zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 99 Gew.-% und höchst bevorzugt vollständig aus Graphit und Bindemittel zusammengesetzt ist.
26. Kathodenblock (20, 20', 20'') nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundsicht (30, 30', 30'') einen vertikalen spezifischen elektrischen Widerstand bei 950°C von 13 bis 18 $\Omega \mu\text{m}$ und bevorzugt von 14 bis 16 $\Omega \mu\text{m}$ aufweist.
27. Kathode (12), welche wenigstens einen Kathodenblock (20, 20', 20'') nach einem der vorstehenden Ansprüche enthält, wobei der Kathodenblock (20, 20', 20'') an der der Deckschicht (32, 32', 32'') gegenüberliegenden Seite der Grundsicht (30, 30', 30'') wenigstens eine Nut (38, 38') aufweist, wobei in der wenigstens einen Nut (38, 38') wenigstens eine Stromschiene (40, 40') vorgesehen ist, um der Kathode (12) während der Elektrolyse Strom zuzuführen.
28. Verwendung eines Kathodenblocks (20, 20', 20'') nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 26 oder einer Kathode (12) nach Anspruch 27 zur Durchführung einer Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Metall, wie insbesondere von Aluminium.

