

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2003-2555**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

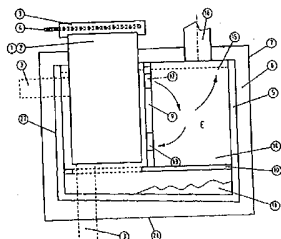
- (22) Přihlášeno: **13.02.2002**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.02.2001**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/010927**  
(33) Země priority: **NO**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:  
**(Věstník č: 4/2004)**  
(86) PCT číslo: **PCT/NO2002/000063**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/066709**

(51) Int. Cl. :  
**C 25 C 3/08**  
**C 25 C 3/06**

- (71) Přihlašovatel:  
NORSK HYDRO ASA, Oslo, NO  
(72) Původce:  
Siljan Ole-Jacob, Skien, NO  
Julsrud Stein, Skien, NO  
(74) Zástupce:  
Smola Josef Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Způsob a elektrolyzátor pro elektrolytickou  
výrobu kovů**

- (57) Anotace:  
Řešení se týká způsobu výroby taveného hliníku elektrolyzou hliníkové rudy, nejlépe oxidu hlinitého v tavenině směsi solí, nejlépe elektrolytu na bázi fluoridu křemíku - fluoridu hliníku. Řešení popisuje elektrolyzátor pro uvedenou výrobu hliníku, používající v podstatě inertní elektrody ve svislé a/nebo nakloněné poloze, přičemž uvedená konstrukce elektrolyzátoru usnadňuje odloučení hliníku a vyvíjeného kyslíku tím, že poskytuje komoru (14) pro odlučování plynu, uspořádanou ve spojení s komorou (22) pro elektrolyzu, čímž navozuje proudění elektrolytu mezi komorou (22) pro elektrolyzu a komorou (14) pro odlučování plynu.



**CZ 2003 - 2555 A3**

## Způsob a elektrolyzér pro elektrolytickou výrobu kovů

### Oblast techniky

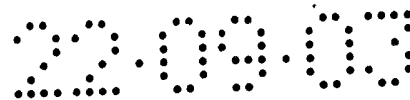
- 5 Vynález se týká způsobu výroby hliníku a elektrolyzéro pro výrobu hliníku, zvláště pak elektrolytického získávání hliníku při použití v podstatě inertních elektrod.

### Dosavadní stav techniky

- 10 Hliník se v současné době vyrábí elektrolyzou látky obsahující hliník rozpuštěné v roztaveném elektrolytu a způsob získávání kovu se provádí v elektrolyzerech tradiční Hall-Heroultovy konstrukce. Tyto elektrolyzéry jsou vybaveny vodorovně uspořádanými elektrodami, kde elektricky vodivé anody a katody dnešních elektrolyzérů jsou vyráběny z uhlíkových materiálů.
- 15 Elektrolyt se zakládá na směsi fluoridu sodného a fluoridu hlinitého, s malým přídatkem alkálie a fluoridů alkalických zemin. Elektrolyza probíhá, jelikož proud procházející elektrolytem od anody ke katodě způsobuje elektrické vybíjení iontů obsahujících hliník na katodě, čímž se získává roztavený hliník, a vyvíjení oxidu uhličitého na anodě (viz Haupin a Kvande, 2000). Celkovou
- 20 reakci tohoto procesu můžeme znázornit rovnicí:



- Vzhledem k vodorovnému uspořádání elektrod, doporučenému složení elektrolytu a použití uhlíkových odtavných anod, vykazuje v současné době používaný Hall-Heroultův způsob několik nedostatků a slabých stránek.
- 25 Vodorovné uspořádání elektrod vyžaduje konstrukci elektrolyzérů náročných na plochu, což má za následek nízkou produktivitu výroby hliníku v poměru k ploše zaujímané elektrolyzérem. Poměr nízké produktivity k ploše znamená

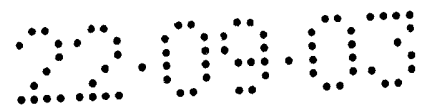


u hliníkáren hutní prvovýroby stavěných na zelené louce vysoké investiční náklady.

Tradiční elektrolyzéry sloužící k výrobě hliníků používají pro elektricky vodivou katodu uhlíkové materiály. Jelikož uhlík není roztaveným hliníkem smáčen, je třeba udržovat nad uhlíkovou katodou hlubokou jímku pro roztavený hliníkový kov a fakticky je to povrch hliníkové jímky, který je v současných elektrolyzérech "pravou" katodou. Hlavní nevýhodou této jímky na kov je to, že vysoká intenzita elektrického proudu u moderních elektrolyzérů (>150 kA) vytváří značné magnetické síly narušující v elektrolyzérovi profily proudění elektrolytu a kovu. Výsledkem toho je, že kov má tendenci obtékat elektrolyzér a vytvářet vlnové pohyby, které by mohly lokálně elektrolyzér zkratovat a podporovat rozpouštění vyrobeného hliníku do elektrolytu. Aby se tento problém vyřešil, jsou navrhovány složité sběrníkové systémy, které mají kompenzovat magnetické síly a udržovat jímku kovu co možno nejstabilnější a plochou. Uvedený sběrníkový systém je nákladný a jestliže narušení standardní funkce jímky na kov je příliš velké, zvýší se rozpouštění hliníku v elektrolytu, což má za následek sníženou účinnost proudu způsobenou zpětnou reakcí:



Doporučované uhlíkové anody jsou u dnešních elektrolyzérů během procesu spotřebovávány podle reakce (1) s typickou hrubou spotřebou anody 500 až 550 kg uhlíku na tunu vyrobeného hliníku. Používání uhlíkových anod má za následek tvorbu znečišťujících skleníkových plynů jako je  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  navíc k tak zvaným PFC plynům ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  atd.). Spotřeba anody v průběhu procesu znamená, že vzdálenost mezi póly v elektrolyzérovi se bude neustále měnit a poloha anod bude muset být často korigována, aby se udržela optimální provozní vzdálenost mezi póly. Navíc je každá anoda nahrazována v pravidelných intervalech novou anodou. I když uhlíkový materiál a výroba anod jsou poměrně nenákladné, manipulace s použitými anodami (zbytky)

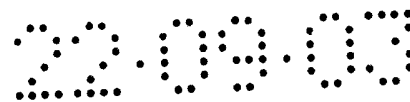


představuje v moderních hutních metalurgických závodech hutní prvovýroby velkou část provozních nákladů.

Výchozí materiálem používaným v Hall-Heroultových elektrolyzérech je oxid hlinitý. Oxid hlinitý vykazuje v elektrolytech poměrně nízkou rozpustnost. Aby se dosáhlo dostačující rozpustnosti oxidu hlinitého, je třeba v elektrolyzáru udržovat vysoké teploty roztaveného elektrolytu. Dnes bývají normální provozní teploty v Hall-Heroultových elektrolyzérech v rozsahu 940 - 970 °C. Aby bylo možno tyto vysoké provozní teploty udržovat, je třeba vytvořit v elektrolyzérech značné množství tepla a hlavní část tohoto tepla se vytváří v prostoru mezi póly, tzn. mezi elektrodami. V důsledku vysoké teploty elektrolytu nejsou boční stěny dnešních elektrolyzáru na výrobu hliníku odolné proti kombinaci oxidujících plynů a tavenin na bázi kryolitu, takže je nutno boční obložení stěn elektrolyzáru chránit. Provádí se to běžně škrálopem ze zámrzliny na bočních stěnách. Údržba této zámrzliny vyžaduje provozní podmínky, při nichž jsou nutným požadavkem velké ztráty tepla přes boční stěny. Výsledkem toho je potom skutečnost, že výroba elektrolytu má ztrátu energie, jež je podstatně vyšší než je teoretické minimum pro výrobu hliníku. Vysoký odpor jímky v prostoru mezi póly odpovídá za 35 - 45 % ztrát napětí v elektrolyzáru. Nejmodernější současnou technologií jsou elektrolyzéry provozované při proudovém zatížení v rozsahu 250 - 350 kA, se spotřebou energie kolem 13 kWh/kg Al a s proudovou účinností 94 - 95 %.

Uhlíkové katody používané v tradičních Hall-Heroultových elektrolyzérech jsou náchylné na bobtnání sodíku a erozi a oba tyto faktory mohou vést ke zkrácení životnosti elektrolyzáru.

Jak jsme již poukázali, existuje několik dobrých důvodů ke zlepšení konstrukce elektrolyzáru a materiálů elektrod používaných v elektrolyzérech na výrobu hliníku a několik pokusů o zlepšení se již realizovalo. Jedním z možných řešení, jak některé problémy vyskytující se v současnosti

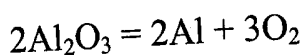


používaných Hall-Heroultových elektrolyzérech překonat, je zavedení tak zvaných smáčivých (nebo inertních) katod. Zavedení hliníkem smáčivých katod již bylo v několika patentech navrhováno, mimo jiné patenty U.S. čís. 3,400,036, 3,930,967 a 5,667,664. Všechny tyto patenty v této oblasti vynálezů mají za cíl snížit při elektrolýze spotřebu energie hliníku použitím tak zvaných hliníkem smáčivých materiálů na katody. Snížení energie při elektrolýze se dosahuje konstrukcí elektrolyzéro se drenážovanými katodami, což umožňuje provozovat elektrolyzér bez přítomnosti jímky na hliník. Většina patentů se týká modernizace tradičních typů Hall-Heroultova elektrolyzéro, i když některé z nich předpokládají uvedené nové konstrukce elektrolyzéro. Navrhuje se zhotovit smáčitelné katody z tak zvaných žáruvzdorných tvrdokovů (RHM – Refractory Hard Metal), jako jsou boridy, nitridy a karbidy přechodových kovů a rovněž se jako užitečné inertní katody navrhuje katody ze silicidových RHM tvrdokovů. Katody ze žáruvzdorných tvrdokovů RHM jsou snadno smáčitelné hliníkem a během elektrolytického získávání hliníku v konfiguraci s drenážovanou katodou může být na povrchu katody udržován tenký hliníkový film. Vzhledem k vysoké ceně materiálů ze žáruvzdorných tvrdokovů představuje výroba kompozitů tvrdokov/grafit, např.  $TiB_2-C$  funkčně schopný alternativní materiál pro drenážované katody. Smáčitelné katody je možno vložit do navrhovaných elektrolyzéro jako tuhé katodové konstrukce nebo jako desky, konstrukce "hřibovitého tvaru", kostky, pláty atd. Materiály mohou být rovněž nanесeny jako povrchové vrstvy v podobě řídké kaše, pasty atd., které přilnou na spodní podkladovou vrstvu, zpravidla na bázi uhlíku, při spuštění nebo přehřívání elektrolyzéro nebo katodových prvků (např. patenty U.S. čís. 4,376,690, 4,532,017 a 5,129,998). Jak je v těchto patentech navrhováno, katody z tvrdokovů se mohou vložit jako "před-katoda", která částečně plave v elektrolyzéro na jímcе na hliník ležící pod ní a jako taková zmenšuje interpolární vzdálenost a rovněž bude mít tlumící účinek na



pohyb kovu na dně elektrolyzéro. Problémy, které se očekávají během provozu takovychto elektrolyzéro s "před-katodou" jsou narušení tvaru, stabilita namontovaných prvků a dlouhodobá provozní stabilita. Brown a spol. (1998) referovali o úspěšném relativně krátkém provozu Hall-Heroultových elektrolyzéro za použití smáčitelných katod z kompozitu  $TiB_2/C$  v drenážované konfiguraci, avšak jak je odborníků kvalifikovaným v této oblasti známo, dlouhodobý provoz bude problematický z důvodu rozpouštění  $TiB_2$ , což bude mít za následek odstranění smáčitelné katodické vrstvy na uhlíkových katodových blocích. Zavedení smáčitelných katod a tak zvané "před-katody" v Hall-Heroultových elektrolyzerech s jejich vodorovným uspořádáním elektrod se však nezabývá využitím těchto elektrolyzéro v dolní oblasti.

U inertní anody bude celková reakce při elektrolytickém získávání hliníku:



(3)

V komerčním měřítku se dosud po delší časová období úspěšně neprovozovaly žádné elektrolyzéry s inertními anodami. Provedlo se mnoho pokusů, aby se zjistilo, jaký je optimální inertní anodový materiál a jak tyto materiály zavést do elektrolyzéro, a bylo také navrženo mnoho patentů na inertní anodové materiály pro elektrolytické získávání hliníku. Většina navrhovaných inertních anodových materiálů se zakládá na oxidu cínatém a na niklových feritech, kde mohou být anody z čistého oxidového materiálu nebo materiálu typu cermet. První práci na inertních anodách zahájil C. M. Hall, který pracoval s měděným materiálem (Cu) jako možným anodovým materiálem pro použití v elektrolyzerech. Obecně je možno inertní anody rozdělovat na kovové anody, keramické anody na bázi oxidů a anody typu cermet založené na kombinaci kovů a oxidové keramiky. Navrhované inertní anody obsahující oxid se mohou zakládat na jednom nebo více kovových oxidech, kde oxidy mohou plnit různé funkce, jako na příklad chemickou

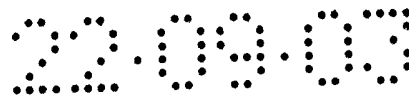
"inertnost" vůči taveninám na bázi kryolitu a vysokou elektrickou vodivost. Navrhované diferenční chování oxidů v drsném prostředí elektrolyzérů je však problematické. Kovovou fází v cermetových anodách může být podobně jediný kov nebo kombinace několika kovů (kovových slitin). Hlavním  
5 problémem všech těchto navrhovaných anodových materiálů je však jejich chemická odolnost vysoce korozivnímu prostředí, které je způsobeno vyvíjením čistého kyslíku (1 bar) a elektrolytem na bázi kryolitu. Aby se zmenšily problémy související s rozpouštěním anody do elektrolytu, byly navrženy přísady obsahující složky anodového materiálu (U. S. Patent čís.  
10 4,504,369) a samogenerující/korekční směs oxyfluoridových sloučenin na bázi ceru (Patent U.S. čís. 4,614,569, 4,680,049 a 4,683,037) jako možné inhibitory elektrochemické koroze inertních anod. Žádný z těchto systémů se však neprokázal jako funkčně schopné řešení.

Při provozu elektrolyzérů s inertními anodami se často setkáváme s  
15 problémem, kterým je akumulování prvků anodového materiálu ve vyrobeném hliníku. Tento problém se snaží řešit několik patentů, které navrhují zmenšení plochy povrchu katody, tj. povrchu vyrobeného hliníku. Zmenšením plochy povrchu hliníku vystavené působení elektrolytické lázně se sníží adsorpce složek rozpuštěného anodového materiálu v kovu a tudíž se trvanlivost oxido-  
20 keramických (nebo kovových nebo cermetových) anod v elektrolyzérách zvýší. Mimo jiné je to popsáno v patentech U.S. čís. 4,392,925, 4,396,481, 4,450,061, 5,203,971, 5,279,715 a 5,938,914 a v patentu GB 2 076 021.

Další publikace týkající se této technické oblasti jsou:

25 Haupin, W and Kvande, H.: "*Thermodynamic of electrochemical reduction of alumina*", Light Metals 2000, 379-384.

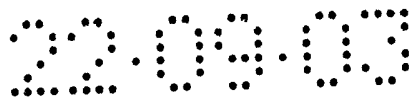
Pawlek, R.P.: "*Aluminium wettable cathodes: An update*", Light Metals, 1998, 449-454.



Brown, G.D., Hardie, G.J., Shaw, R.W. and Taylor, M.P.: "*TiB<sub>2</sub> coated aluminium reduction cells: Status and future direction of coated cells in Comalco*", Proceedings of the 6th Australasian Al Smelting Workshop, Queenstown, New Zealand, November 26, 1998.

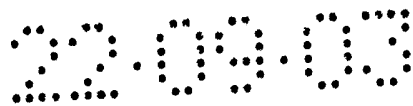
5 Zavedení inertních anod a smáčitelných katod ve stávajících Hall-Heroultových elektrolyzérech by mělo signifikantní dopad na snížení produkce skleníkových plynů při výrobě hliníku jako jsou CO<sub>2</sub>, CO a PFC. Mohlo by rovněž dospět k podstatnému snížení energetické náročnosti, pokud by bylo možno použít konstrukce s drenážovanou katodou. Aby však bylo možno  
10 dosáhnout skutečně podstatného pokroku v optimalizaci výroby hliníku elektrolyzou, musejí být začleněny do nové konstrukce elektrolyzérů jak inertní (rozměrově stabilní) anody, tak i smáčitelné katody. Nové konstrukce elektrolyzérů je možno rozdělit do dvou skupin, a to na konstrukce mající za cíl modernizovat stávající elektrolyzéry Hall-Heroultova typu a na zcela nové  
15 konstrukce elektrolyzérů.

Patenty týkající se modernizace nebo zdokonalování Hall-Heroultových elektrolyzérů jsou mimo jiné popsány v patentech U.S. čí. 4,504,366, 4,596,637, 4,614,569 a 4,737,247, 5,019,225, 5,279,715, 5,286,359 a 5,415,742 jakož i v patentu GB 2 076 021. Všechny tyto patenty řeší  
20 problémy, způsobené velkými tepelnými ztrátami ve stávající Hall-Heroultových elektrolyzérech a proces elektrolyzy je provozován při snížených mezipólových vzdálenostech. Některé z navrhovaných konstrukcí jsou navíc účinné co se týče snižování povrchové plochy tekutého hliníkového kovu vystavené působení elektrolytu. Pouze však několik málo navrhovaných  
25 konstrukcí se zabývalo u Hall-Heroultových elektrolyzérů nízkým produktivitou v poměru k ploše. Mimo jiné, patenty U.S. Čís. 4,504,366, 5,279,715 a 5,415,742 se snaží tento problém vyřešit uvedením do praxe svislých konfigurací elektrod, aby se tak zvětšila celková plocha elektrod v



elektrolyzéro. Tyto tři patenty rovněž navrhuji použití bipolárních elektrod. Velkým konstrukčním problémem elektrolyzérů navrhovaných v těchto patentech však zůstává požadavek velké jímky na hliník na dně elektrolyzéro, aby se zajistil elektrický kontakt pro katody. Tím bude elektrolyzér citlivý na  
5 vliv magnetických polí vytvořených sběrníkovým systémem a může to tudíž vést k místním zkratům těchto elektrod.

Patenty U.S. Pat. čís. 4,681,671, 5,006,209, 5,725,744 a 5,938,914 popisují nové konstrukce elektrolyzérů pro získávání hliníku. Rovněž patenty U.S. čís. 3,666,654, 4,179,345, 5,015,343, 5,660,710 a 5,953,394 a norský  
10 patent čís. NO 134495 popisují možné konstrukce elektrolyzérů na získávání lehkých kovů, i když jeden nebo více z těchto patentů se zaměřuje na výrobu hořčíku. Většina těchto koncepcí elektrolyzérů je použitelná pro multi-monopolární a bipolární elektrody. Společným jmenovatelem všech těchto  
15 výše uvedených konstrukcí elektrolyzérů je konfigurace se svislými elektrodami pro využití tak zvaného gázliftového účinku. Plyn se vyvíjí u anody a zdvíhá se směrem k povrchu elektrolytu, přičemž vytváří tažnou sílu, které je možno využít k "pumpování" elektrolytu v elektrolyzéro. Vhodným uspořádáním anod a katod je možno tento tok elektrolytu vyvolaný  
20 gázliftovým účinkem řídit. Všechny tyto dřívější patenty uvádějí lepší proudovou účinnost, čistější kvalitu kovu a zlepšené vlastnosti při odlučování kovu - plynu. Avšak co se týče odloučení vyprodukovaného kovu, jenž je hustější než elektrolyt, z dřívějších patentů existuje obecný dojem, jak je to  
25 např. vyjádřeno v patentu U.S. čís. 5,660,710, že oddělující stěna nebo mezistěna nesahá do elektrolytu dostatečně hluboko, aby se tento úkol mohl splnit. Mimo toho několik patentů, např. norský patent čís. 134495, zavádí termín odlučovací komora plynu pouze zvětšením výšky volného prostoru mezi hladinou elektrolytu nad elektrodami a víkem elektrolyzéro. Tato změna však není dostačující k tomu, aby zajistila odstranění jemně rozptýlených

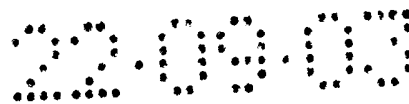


bublin kyslíku v elektrolytu v důsledku vysokých rychlostí elektrolytu v oblastech přímo nad a vedle anod vyvíjejících v elektrolyzáru kyslík.

Mimo toho uváděné patenty jakož i patent US. čís. 6,030,518 poukazují na snížení teploty lázně ve srovnání s normálními teplotami Hall-Heroultových elektrolyzáru jako prostředek, jak dosáhnout v elektrolyzáru reálného snížení rychlosti anodové koroze. V patentu U.S. čís. 4,308,116 se také popisuje využití gázlifového efektu a konstrukce tak zvaných průtokových vzestupných a sestupných stoupaček, které jsou však speciálně zaměřeny na produkci hořčíku.

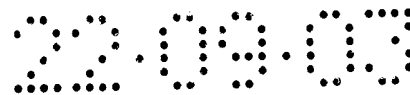
Patent U.S. čís. 4,681,671 popisuje novou konstrukci elektrolyzáru s horizontální katodou a několika svislými anodami listového tvaru, kde elektrolyzáru je provozován při nízkých teplotách a s hustotou anodického proudu na nebo pod kritickou prahovou hodnotou, při které jsou aniony obsahující oxid vybijeny nejlépe do fluoridových aniontů. Na základě nucené nebo přirozené konvekce cirkuluje tavenina do zvláštní komory nebo zvláštní jednotky, ve které se přidává oxid hlinitý před tím, než tavenina cirkuluje zpět do části, kde probíhá elektrolyza. I když je v této navrhované konfiguraci celková plocha povrchu anody velká, účinná plocha anody je malá a omezená v důsledku nízké elektrické vodivosti materiálu anody v poměru k elektrolytu. To podstatně omezí užitečnou plochu anodického povrchu na účinném povrchu anody a povede to k vyšším mírám koroze.

Navrhovaná konstrukce elektrolyzáru uváděná v patentu U.S. čís. 5,938,914 se skládá z inertních anod a smáčitelných katod ve zcela uzavřeném uspořádání pro elektrolytické získávání hliníku bez zámrzliny. Elektrolyzáru je nejlépe konstruovat s větším množstvím vzájemně proložených svislých anod a katod s poměrem povrchové ploch anody a katodu 0,5 - 1,3. Teplota lázně je v rozsahu od 700 °C do 900 °C, přičemž doporučený teplotní rozsah je 900 - 920 °C. Sestava elektrod má vnější stěny vymezující vzestupnou a sestupnou



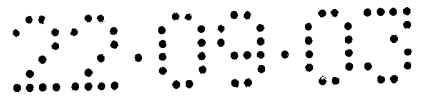
stoupačku pro tok elektrolytu navozený gázliftovým efektem bublin kyslíku vyvíjeného na anodě (anodách). Nad anodami je umístěna stříška ke sběru plynu a k nasměrování vyvíjeného kyslíku do vzestupné stoupačky vymezené v elektrolytické komoře. Koncové katody jsou elektricky připojeny ke  
5 katodovému vedení sestavy elektrod, zatímco proložené katodové desky jsou elektricky připojeny ke koncovým katodovým deskám prostřednictvím hliníkové jímky na dně elektrolyzéro.

Konstrukce elektrolyzéro na elektrolytické získávání hliníku se svislými elektrodami a s "jímkou" na sběr kovu vytvořenou drenážovaným dnem  
10 elektrolyzéro byla navržena v patentu U.S. čís. 5,006,209. Koncepce elektrolyzéro byla navržena pro anody na kovové bázi a smáčitelné katody, kde proces elektrolýzy probíhá při nízkých teplotách v elektrolytu obsahujícím fluorid, a kde hliníková ruda je tuhá a rozpuštěný oxid hlinitý se udržuje v elektrolytu ve formě suspenze. A zde je rovněž charakteristika proudění  
15 elektrolytu v elektrolyzéro vytvořena tak zvaným gázliftovým efektem vyvolaným anodami vyvíjejícími kyslík. Dno elektrolyzéro samotné představuje pomocnou neodtavnou anodu, nebo mohou být anody ve tvaru obráceného písmene T, a jako takové se stává "spodní" anodou vyvíjející kyslík. Možný problém této konstrukce spočívá v tom, že hliník získávaný na  
20 katodách a stékající směrem dolů bude vystaven působení kyslíku vyvíjenému na "spodní" anodě a bude tudíž přispívat ke snížení proudové účinnosti na základě zpětné reakce. Mimo toho, jestliže se hliník dostane do styku s vrstvou oxidu na kovové anodě, proběhne exotermická reakce mezi hliníkem a zoxidovanou anodickou vrstvou. To bude přispívat ke ztrátě proudové  
25 účinnosti v elektrolyzéro jakož i k poškození anody následným znečištěním vyprodukovaného kovu. Lze očekávat, že dalším problémem, se kterým se setkáme během dlouhodobého provozu elektrolyzéro popisovaného v patentu U.S. čís. 5,006,209, bude akumulace kalu obsahujícího oxid hlinitý na dně



elektrolyzéro. Tento problém se předpokládá vzhledem k nízké rozpustnosti oxidu hliníku při navrhovaných provozních teplotách a vzhledem k problémům souvisejícím s udržováním oxidu hliníku ve volné suspenzi v elektrolyzéro během měnících se provozních podmínek elektrolyzéro (tj. kolísání teploty, 5 nepravidelné změny složení lázně a výkyvy v kvalitě oxidu hlinitého).

Patent U.S. čís. 5,725,744 navrhuje odlišné pojetí nové konstrukce elektrolyzéro na získávání hliníku. Elektrolyzér je konstruován pro doporučený provoz při nízkých teplotách a vyžaduje tedy provoz s nízkými hustotami anodického proudu. Inertní elektrody a smáčitelné katody jsou vyrovnány 10 vertikálně, nebo prakticky vertikálně, v elektrolyzéro, takže tak udržují přijatelnou zastavěnou plochu elektrolyzéro. Elektrody jsou vyrovnány v několika proložených řadách přiléhajících k bočním stěnám elektrolyzéro nebo střídavě jedna řada multi-monopolárních elektrod podél jeho délky. Povrchová plocha anody a pravděpodobně i plocha katody jsou větší vzhledem k použití 15 porézní nebo síťované skeletové struktury, kde elektrická vedení anody jsou vedena z horní části elektrolyzéro a elektrická vedení katody jsou zavedena ze dna nebo dolní části bočních stěn. Elektrolyzér je provozován s jímkou hliníku na dně elektrolyzéro. Mezi elektrodami nebo vedle elektrod se používají 20 distanční elementy, aby se udržovala konstantní vzdálenost mezi póly a aby se zajistila požadovaná charakteristika toku elektrolytu v elektrolyzéro, tj. tok elektrolytu směrem nahoru v prostoru mezi póly. Elektrolyzér je konstruován obdobně s pláštěm elektrolyzéro z vnější strany elektrod, což zajišťuje pohyb elektrolytu směrem dolů. Oxid hlinitý se podává do elektrolyzéro do jeho pláště s elektrolytem proudícím směrem dolů. Podle toho, jak to autoři této 25 přihlášky chápou, jedním z hlavních problémů, se kterým se u této navrhované konstrukce elektrolyzéro podle uvedeného patentu U.S. setkáváme, je nedostatek týkající se oddělení vyprodukovaného kovu a elektrolytu. Je předepsána velká jímka na hliník, která se musí nacházet na úrovni dna



elektrolyzéro, takže stejně jako u podobných konstrukcí elektrolyzérů je velká povrchová plocha roztaveného hliníku v kontaktu s elektrolytem, čímž se zvyšuje akumulace rozpuštěného anodového materiálu v získaném kovu a zvyšuje se rozpouštění hliníku v elektrolytu. Tento problém sníží proudovou účinnost elektrolyzéro v důsledku zpětné reakce s rozpuštěnými druhy oxidujícího plynu, což povede ke snížení kvality kovu.

Dobře osvědčenou skutečností v hydrodynamice je skutečnost, že proudění fluidního systému je ovládáno rovnováhou mezi hnací silou proudění tekutiny a odporem kladeným proudění tekutiny ve složkách daného systému. Kromě toho, v závislosti na konfiguraci, může být rychlost v místních oblastech proudění ve stejném směru, může však také někdy být v opačném směru než je hnací síla. Tento princip je mimo jiné citován v patentu U.S. čís. 3,755,099, 4,151,061 a 4,308,116. Nakloněné povrchy elektrod se používají z toho důvodu, aby podpořily/usnadnily odvádění bublin plynu od anody a kovové taveniny od katody. Konstrukce elektrolyzérů se svislými nebo téměř vodorovnými elektrodami jak s multi-monopolárním tak i bipolárním uspořádáním elektrod, kde se používá pevné interpolární vzdálenosti a gázliftového efektu k vytvoření nucené konvekce proudu elektrolytu, není tedy nová. Patenty U.S. čís. 3,666,654, 3,779,699, 4,151,061 a 4,308,116 mimo jiné takovýchto konstrukčních principů používají a poslední dva z uvedených patentů rovněž poskytují popisy používání "nálevky" pro vzestupnou stoupačku (stoupačky) a sestupnou stoupačku (stupačky) vzhledem k toku elektrolytu. Patent U.S. čís. 4,308,116 rovněž navrhuje použití dělicí stěny pro nucené oddělení získaného kovu a plynu.

25

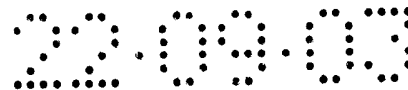
### Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout způsob a elektrolyzér pro výrobu hliníku elektrolýzou hliníkové rudy, nejlépe oxidu hlinitého, v

roztaveném fluoridovém elektrolytu, nejlépe na bázi kryolitu, při teplotách v rozsahu 680 - 980 °C. Uvedený způsob je navržen tak, aby překonal problémy týkající se současné výrobní technologie elektrolytického způsobu výroby hliníku a poskytl tak pro uvedenou výrobu komerčně a ekonomicky realizovatelný způsob. To znamená konstrukci elektrolyzéro s potřebnými součástmi elektrolyzéro a zásady, jak snižovat spotřebu energie, snížit celkové výrobní náklady a k tomu ještě udržovat vysokou proudovou účinnost. Kompaktní konstrukce elektrolyzéro se získá použitím rozměrově stabilních anod a hliníkem smáčitelných anod. Vnitřní proudění elektrolytu je navrženo tak, aby se dosáhlo vysoké míry rozpustnosti oxidu hlinitého i při nízkých teplotách elektrolytu a dobrého oddělení těchto dvou součástí z procesu elektrolyzy. V tomto patentu se také nesečkáváme s problémy zjištěnými u výše uvedených patentů (U.S. čís. 4,681,671, 5,006,209, 5,725,744 a 5,938,914) vzhledem k sofistikovanější konstrukci elektrolyzéro.

Řídící princip v tomto vynálezu týkajícím se elektrolyzéro k provádění elektrolyzy získávání hliníku a konstrukční princip tohoto elektrolyzéro k získávání hliníku je to, aby oba produkty, hliník i kyslík, byly účinně odebírány s minimálními ztrátami způsobenými rekombinací těchto produktů. Této rekombinaci se zabrání rychlým a dokonalým oddělením hliníku a kyslíku. O realizaci uvedeného se usiluje na základě nucené konvekce kovu a plynu/elektrolytu v opačných směrech a to takovým způsobem, aby se dosáhlo maximálních rozdílů ve vektorech skutečných rychlostí toku těchto dvou produktů.

Těchto a dalších výhod je možno tímto vynálezem dosáhnout, tak jak je uvedeno v příložených patentových nárocích.



### Stručný popis obrázků na výkresech

V následujícím textu bude vynález dále popsán pomocí obrázků a příkladem, kde:

- obr. 1: Uvádí schematický pohled ve svislém podélném řezu elektrolytickou  
 5 částí elektrolyzéro podle tohoto vynálezu,  
 obr. 2: Uvádí svislý příčný řez elektrolyzérem uvedeným na obr. 1.

### Příklady provedení vynálezu

Obr. 1 a 2 uvádějí elektrolyzér k získávání hliníku obsahující anody 1 a  
 10 katody 2 ponořené do elektrolytu E v komoře 22 pro elektrolýzu. V průběhu  
 provozu bude elektrolyt oddělován od bublin plynu 15 stoupajících vzhůru  
 (obr. 2) odkloněním ve směru více méně kolmém k proudu plynu v  
 interpolárním prostoru 18 (obr. 1) mezi vzájemně proloženými multi-  
 monopolárními nebo bipolárními elektrodami, kde se plyn vyvíjí na povrchu  
 15 inertní anody 1. Elektrolyt obsahující nějaké bubliny kyslíku menší velikosti  
 (15) bude odchylován do odlučovací komory 14 pro odlučování plynu (obr. 2)  
 jedním nebo více otvory 12 v mezistěně 9. V této komoře se rychlost proud  
 elektrolytu zpomaluje, aby se zesílilo odlučování plynu. Elektrolyt bez plynu je  
 potom veden do komory 22 pro elektrolýzu příslušnými otvory 13 v mezistěně  
 20 (9), čímž se zajišťuje proud "čerstvého" elektrolytu do interpolárního prostoru  
18. V podstatě může být mezistěna 9 zkonstruována bez otvorů (12, 13) a  
 cirkulace elektrolytu mezi komorou 22 pro elektrolýzu a odlučovací komorou  
14 pro odlučování plynu může být zajištěna omezením rozměru dělicí stěny. V  
 praxi je toho možno dosáhnout tím, že se ponechá mezera mezi pomocným  
 25 dnem 10 a dolním koncem mezistěny 9 a mezera podobných rozměrů mezi  
 horní částí mezistěny 9 a horní hladinou elektrolytu.

Získaný hliník bude stékat dolů po povrchu katody smáčitelné hliníkem  
2 v opačném směru než elektrody a stoupající bubliny plynu. Získaný hliník

bude procházet otvory 17 v pomocném dnu elektrolyzéro 10 a bude sbírán v jímcce 11 na hliník stíněné od proudícího elektrolytu v prostoru 23 pro kov. Kov je možno z elektrolyzéro odebírat otvorem hodně umístěným ve víku elektrolyzéro 8, nebo jednou nebo více sběrnými trubkami/sifony 19 5 připojenými k elektrolyzéro. Principem tohoto vynálezu je uspořádat elektrody 1, 2 a mezistěnu 9, jakož i pomocné dno 10 elektrolyzéro takovým způsobem, aby se dosáhlo rovnováhy mezi silami vzniklými vznášením bublin (gázliftový efekt) na jedné straně a odporem proti proudění na straně druhé, aby se tak získal čistý pohyb elektrolytu, který umožní požadované 10 rozpouštění oxidu hlinitého a dodávání, jakož i oddělování produktů. Doporučuje se, aby mezistěna 9 byla umístěna mezi dvěma protilehlými stěnami 24, 25 elektrolyzéro. Její výška může být ode dna 26 nebo pomocného dna elektrolyzéro směrem nahoru nejméně k hladině elektrolytu. Tato výška může být omezena, aby se umožnila plná výměna plynu mezi komorou 22 pro 15 elektrolyzu a komorou 14 pro odlučování plynu.

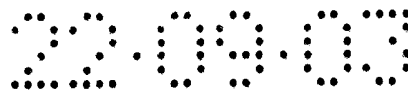
Elektrolyzér je umístěn v ocelovém kontejneru 7 nebo kontejneru zhotoveném z jiného vhodného materiálu. Kontejner má tepelně izolační obložení 6 a obložení ze žáruvzdorného materiálu 5 s vynikající odolností proti chemické korozi jak působením elektrolytu na bázi fluoridu, tak i 20 vyprodukovaným hliníkem 11. Dno elektrolyzéro je tvarováno tak, aby vytvářelo přirozené odvádění hliníku do hlubší jímkky, aby se zajistil snadný odběr vyprodukovaného kovu z elektrolyzéro. Doporučuje se, aby se oxid hlinitý podával jednou nebo více trubkami 20 a to do oblasti vysoce turbulentního proudění elektrolytu v komoře pro elektrolyzu mezi elektrodami 25 elektrolyzéro. To umožní rychlé a spolehlivé rozpouštění hliníku, a to i při nízkých teplotách lázně a/nebo při vysokých podílech kryolitu v elektrolytu. Volitelně je oxid hlinitý možno podávat do komory 14 pro odlučování plynu.

Elektrody jsou připojeny k obvodovému sběrníkovému systému přípojkami 3, kde je možno teplotu řídit pomocí chladicího systému 4.

Odpadní plyny vytvořené v elektrolyzáru během procesu elektrolyzy budou sbírány v horní části elektrolyzáru nad komorou pro oddělování plynu a komorou pro elektrolyzu. Odpadní plyny mohou být potom odtahovány z 5 elektrolyzáru odtahovým systémem 16. Odtahový systém je možno připojit k systému podávání oxidu hlinitého 20 elektrolyzáru a horké odpadní plyny mohou být využívány k předehřívání zásoby oxidu hlinitého před podáváním. Volitelně pak mohou jemně rozptýlené částice oxidu hlinitého připraveného 10 k podávání působit jako čistící systém plynu, kde odpadní plyny jsou zcela nebo částečně zbavovány kapek elektrolytu, prachu a/nebo fluoridových znečišťujících látek v odpadních plynech z elektrolyzáru. Vyčištěný odpadní plyn z elektrolyzáru je potom napojen na sběrný systém plynu (28).

V této konstrukci elektrolyzáru se dosahuje zkrácení kontaktního času a 15 zmenšení kontaktních ploch mezi kovem a elektrolytem. Vyvarovala se tedy neblahého důsledku předchozích známých konstrukčních řešení, kde relativně velká povrchová plocha roztaveného hliníku je udržována v kontaktu s elektrolytem a umožňuje zvýšenou akumulaci rozpuštěného anodového materiálu ve vyrobeném kovu. Kontaktní plocha katody, tj. dolů tekoucí hliník, 20 může být ještě dále redukována zmenšením povrchové plochy katody v poměru k povrchové ploše anody. Zmenšením vystavené povrchové plochy katody se rovněž sníží míra znečištění anodového materiálu ve vyrobeném kovu, čímž se sníží anodická koroze v průběhu elektrolyzy. Snížení anodické koroze je možno rovněž dosáhnout snížením intenzity anodického proudu a 25 snížením provozní teploty.

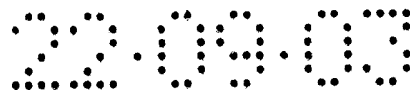
Novým pojetím vynalezeného elektrolyzáru je realizace pomocného dna elektrolyzáru. Pomocí plynu vyvíjeného na anodě se vytváří gázliftový efekt a požadovaná forma cirkulace v elektrolytu. Na základě této formy cirkulace se



přenáší vytvořený plyn směrem vzhůru a pryč od hliníku proudícího směrem dolů. Doporučovaná forma cirkulace elektrolytu se může za jistých okolností podpořit tím, že se volitelně zavedou diafragmy, vnitřní stěny nebo "krátkých přepážky" 21 (Fig. 1) mezi anodami 1 a katodami 2 a tyto diafragmy mohou rovněž redukovat cirkulaci elektrolytu směrem dolů kolem povrchu katod na základě snížení cirkulace elektrolytu směrem dolů podél katodických povrchů snížením přirozené tendence pohybu elektrolytu směrem dolů. Vzhledem k velkému objemu komory 14 k odlučování plynu v poměru k celkovým interpolárním objemům bude komora k oddělování plynu působit jako odplyňovač pro jakýkoli kyslík "zachycený" v elektrolytu, což umožní, aby se do komory pro elektrolyzu vracel elektrolyt, který bude v podstatě bez plynu. Spojení mezi komorou pro elektrolyzu a komorou pro oddělování plynu se realizuje přes "otvory" v mezistěně vložené do elektrolyzéro a velikost a poloha těchto "otvorů" (12 a 13) určuje profil proudění jakož i rychlosti proudění v elektrolyzéro.

Vyobrazené multipolární anody 1 a katody 2 mohou být samozřejmě zhotoveny jako několik menších jednotek a sestaveny tak, aby vytvořily anodu nebo katodu požadovaných rozměrů. Mimo toho, s výjimkou koncových elektrod, všechny proložené inertní anody 1 a hliníkem smáčitelné katody 2 mohou být zaměněny za bipolární elektrody, které mohou být zkonstruovány a polohovány stejným způsobem. Toto uspořádání způsobí, že koncové elektrody v elektrolyzéro budou působit jako koncová anoda a koncová katoda. Doporučuje se uspořádat elektrody tak, aby byly svisle zarovnány, je však možno použít vetknuté/nakloněné elektrody. U elektrod je také možno použít dráhy (drážky), aby se zlepšilo oddělení a sběr/shromažďování vyprodukovaného plynu a/nebo kovu.

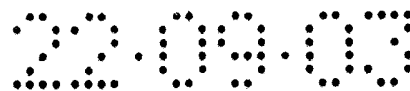
Nepřetržitý provoz elektrolyzéro vyžaduje použití rozměrově stabilních inertních anod 1. Tyto anody je vhodné vyrobit z kovu, kovových slitin,



keramických materiálů, cermetu na bázi oxidu, oxidové keramiky, kompozitů kovové keramiky (cermetů) nebo kombinací těchto materiálů s vysokou elektrickou vodivostí. Katody 2 musí být rovněž prostorově stabilní a smáčitelné hliníkem, aby se elektrolyzér provozoval při konstantních  
5 mezipolárních vzdálenostech 18 a katody se doporučuje zhotovovat z diboridu titanu, diboridu zirkonia nebo jejich směsí, mohou však být vyrobeny z jiných elektricky vodivých žáruvzdorných tvrdokovů (RHM) zakládajících se na boridech, karbidech, nitridech nebo silicidech, nebo jejich kombinacích a/nebo kompozitech. Elektrické přívody k anodám se doporučuje vést víkem 8, tak jak  
10 je uvedeno na obr. 1 a 2. Přívody ke katodám je vhodné vsunout víkem 8, dlouhými bočními stěnami 27 (obr. 2) nebo dnem elektrolyzéro 26.

Vynalezený elektrolyzér může být provozován při malých interpolárních vzdálenostech 18, aby se uspořila energie během elektrolytického získávání hliníku. Produktivita elektrolyzéro je vysoká, jelikož svislé elektrody zajišťují  
15 velkou povrchovou plochu elektrod a malou plochu zastavěnou elektrolyzéro. Malé interpolární vzdálenosti znamenají, že teplo vyvíjené v elektrolytu je ve srovnání s tradičními Hall-Heroultovými elektrolyzéry redukováno. Energetická bilance elektrolyzéro může být tedy regulována návrhem správné tepelné izolace 6, která je potřebná u bočních stěn 24, 25,  
20 27 a u dna 27, jakož ve víku elektrolyzéro 8. Elektrolyzér může být volitelně provozován bez zámrzliny pokrývající boční stěny a v takovýchto případech je nutností použít na elektrolyzér chemicky odolné materiály. Elektrolyzér však může být rovněž provozován se zámrzlinou pokrývající alespoň části bočních stěn 24, 25, 27 a dna 26 elektrolyzéro.

25 Nadbytečné vyprodukované teplo musí být z elektrolyzéro odváděno vodou chlazenými přípoji elektrod 3, 4 a/nebo použitím pomocných prostředků chlazení jako jsou tepelné trubice atd. Podle požadované tepelné bilance a provozních podmínek elektrolyzéro může být teplo odvedené z elektrod



použito na rekuperaci tepla/energie. Doporučuje se zhotovit vnitřní plášť 5 elektrolyzéro z hustě sintrovaných žáruvzdorných materiálů s vynikající odolností proti korozi použitým elektrolytem a hliníkem. Doporučované materiály jsou oxid hlinitý, karbid křemíku, nitrid křemíku, nitrid hliníku a jejich kombinace nebo jejich kompozity. Mimo toho alespoň určité části vnitřního pláště elektrolyzéro mohou být chráněny proti oxidačním nebo redukčním podmínkám použitím ochranných vrstev z materiálů, jež se liší od hlavní masy hustého vnitřního pláště elektrolyzéro popsaného výše. Takovéto ochranné vrstvy mohou být zhotoveny z oxidových materiálů, např. oxidu hlinitého nebo materiálů skládajících se ze směsi jedné nebo několika oxidových složek anodového materiálu a navíc jedné nebo více oxidových složek. Pomocné dno 10 elektrolyzéro mezistěna 9 a krátké přepážky 21 mohou být rovněž zhotoveny z hustě sintrovaných žáruvzdorných materiálů, které budou mít vynikající korozní odolnost vůči použitému elektrolytu a hliníku. Doporučované materiály jsou oxid hlinitý, karbid křemíku, nitrid křemíku, nitrid hliníku a jejich kombinace nebo kompozity. Dvě poslední zmíněné jednotky (9, 21) mohou rovněž používat jiné ochranné materiály, a to alespoň v částech konstrukce, kde ochranné vrstvy mohou být zhotoveny z oxidových materiálů např. oxidu hlinitého nebo materiálů skládajících se ze směsi jedné nebo několika oxidových složek anodového materiálu a navíc jedné nebo více oxidových složek.

Tvar a konstrukce odplyňovací nebo odlučovací komory plynu mohou být různé podle výrobní kapacity elektrolyzéro. Odlučovací komora plynu se ve skutečnosti skládá z několika komor umístěných na každé straně komory pro elektrolyzu, nebo se skládá z jedné nebo více komor oddělujících dvě sousední oddělení pro elektrolyzu, nebo se skládá z jedné nebo více komor podél komory pro elektrolyzu, jak je uvedeno na obr. 2. Odlučovací komora plynu může být rovněž otevřena během provozu elektrolyzéro k



odvedení/odstranění kalu oxidu hlinitého, který je v elektrolyzáru nakumulován.

Vynalezený elektrolyzář je určen pro provoz při teplotách pohybujících se od 680 °C do 970 °C, nejlépe při teplotách v rozsahu 750 - 940 °C. Nízkých teplot elektrolytu lze dosáhnout, použije-li se elektrolytu na bázi fluoridu sodíku a fluoridu hliníku, snad v kombinaci s alkálií nebo halidy alkalických zemin. Toto složení elektrolytu bylo vybráno z toho důvodu, aby zajistilo (poměrně) vysokou rozpustnost oxidu hlinitého, nízkou teplotu likvidu a vhodnou hustotu, aby se podpořilo oddělování plynu, kovu a elektrolytu. V jedné z realizací obsahuje elektrolyt směs fluoridu sodíku a fluoridu hliníku, s možnými přídatnými kovovými fluoridy prvků ze skupiny 1 a 2 periodické tabulky podle systému Mezinárodní unie pro teoretickou a užitou chemii (IUPAC), a možnými složkami na bázi alkálií nebo halidů alkalických zemin až po molární poměr fluoridů/halidů 2,5 a tam, kde je molární poměr NaF/AlF 1 ku 3, nejlépe v rozsahu 1,2 - 2,8.

Je nutno rozumět, že navrhovaný elektrolyzář na získávání hliníku elektrolytickým způsobem, tak jak je uveden v příkladu vztahujícímu se k obr. 1 a 2, představuje pouze jednu konkrétní realizaci tohoto elektrolyzáru, jež může být použita k provádění způsobu elektrolýzy podle tohoto vynálezu.

-----

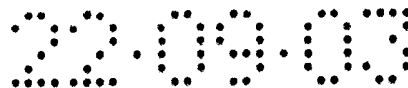
## PATENTOVÉ NÁROKY

(upravené, jsou určeny k dalšímu řízení)

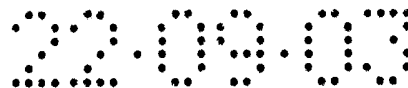
1. Způsob elektrolytické výroby kovu hliníku z elektrolytu (E) obsahujícího oxid hlinitý prováděním elektrolyzy alespoň v jedné komoře (22) pro elektrolyzu obsahující uvedený elektrolyt a dále obsahující alespoň jednu inertní anodu (1) a alespoň jednu smáčitelnou katodu (2), kde anoda (1) vyvíjí plynný kyslík a na katodě se při procesu elektrolyzy vybíjí hliník, přičemž uvedený plynný kyslík vytváří profil proudění elektrolytu směrem vzhůru a uvedený vyrobený hliník teče vlastní vahou směrem dolů, vyznačující se tím, že plynný kyslík je dále směřován tak, aby proudil do komory (14) pro odlučování plynu uspořádané tak, aby byla spojena s uvedenou komorou (22) pro elektrolyzu, čímž vzniká mezi uvedenou komorou (22) pro elektrolyzu a uvedenou komorou (14) pro odlučování plynu určitý profil proudění.
2. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že profil proudění elektrolytu je směřován alespoň jednou mezistěnou, vnitřní stěnou nebo krátkou dělicí stěnou (9) vychylující elektrolyt proudící směrem vzhůru v komoře (22) pro elektrolyzu do komory (14) pro odlučování plynu.
3. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že odloučený plyn je odebírán z komory (14) pro odlučování plynu prostředky pro odtah plynu.
4. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že vyrobený kov je odváděn z katod (2) do jímek (11) na hliník na dně elektrolyzéro a z elektrolyzéro je odebírán příslušnými prostředky pro odpich kovu.
5. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že teplota elektrolytu je v rozsahu 680 až 970 °C.
6. Elektrolyzér pro elektrolytickou výrobu hliníku mající alespoň jednu komoru (22) pro elektrolyzu obsahující elektrolyt, alespoň jednu inertní



- anodu (1) a alespoň jednu smáčitelnou katodu (2), vyznačující se tím, že dále obsahuje komoru (14) pro odlučování plynu uspořádanou ve spojení s uvedenou komorou (22) pro elektrolyzu, kde plyn vyvíjený v elektrolytickém procesu je směřován tak, aby proudil do komory (14) pro odlučování plynu, čímž se vytváří profil proudění elektrolytu mezi komoru (22) pro elektrolyzu a komorou (14) pro odlučování plynu, kde může být plyn vyvíjený během procesu z elektrolytu odloučen v komoře (14) pro odlučování plynu.
- 5
7. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že mezistěna (9) je umístěna mezi komorou (22) pro elektrolyzu a komorou (14) pro odlučování plynu, přičemž uvedená stěna má alespoň jeden průchozí otvor (12, 13).
- 10
8. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) má alespoň jeden horní otvor (12) umožňující, aby elektrolyt obsahující plyn proudil z komory (22) pro elektrolyzu do komory (14) pro odlučování plynu a alespoň jeden dolní otvor (13), kterým se elektrolyt odloučený z plynu vrací do komory (22) pro elektrolyzu.
- 15
9. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) je vyrobena z oxidu hliníku, nitridu hliníku, karbidu křemíku, nitridu křemíku nebo z jejich kombinací nebo kompozitů.
- 20
10. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) je vyrobena z oxidových materiálů.
11. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) je vyrobena z oxidu nebo materiálů skládajících se ze směsi jedné nebo několika oxidových složek anodového materiálu a mimo toho jedné nebo více oxidových složek.
- 25
12. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) je umístěna mezi protilehlými bočními stěnami (24, 25) elektrolyzéro, kde na

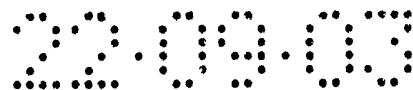


- výšku může sahat ode dna (26) nebo pomocného dna (10) elektrolyzéro nahoru alespoň k horní hladině elektrolytu.
13. Elektrolyzér podle nároku 7 vyznačující se tím, že mezistěna (9) má svislé prodloužení a je dále upravena tak, že jeden otvor je pod dolním koncem mezistěny (9) a další otvor podobných rozměrů je umístěn mezi horním koncem mezistěny (9) a horní hladinou elektrolytu (E).
14. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že odlučovací komora (14) má dostatečně veliký objem, aby se dostatečně snížila průtočná rychlost a mohl se tak odloučit veškerý plyn, který je v elektrolytu obsažen.
15. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že je možno uspořádat jednu nebo více odlučovacích komor (14) podél alespoň jedné strany elektrolyzéro.
16. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že odlučovací komora (14) je připojena alespoň k jednomu odtahovému systému (16) pro odtah a sběr plynů z této komory.
17. Elektrolyzér podle nároku 16 vyznačující se tím, že odtahový systém (16) je připojen k podávacím systému oxidu hlinitého (20), ve kterém se používají horké odpadové plyny k ohřevu zásoby oxidu hlinitého připraveného k podávání a/nebo k vyčištění odpadních plynů z elektrolyzéro, aby se odstranily fluoridové výpary, fluoridové částice a/nebo prach před tím, než se dostanou do sběrného systému plynu (28).
18. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že komora (22) pro elektrolyzu má pomocné dno (10), ve kterém je alespoň jeden otvor (17), který je s výhodou uspořádán pod katodou (katodami), čímž se umožní, aby hliník uvedeným otvorem procházel a byl shromažďován v prostoru (23) pro kov umístěným pod uvedeným dnem.
19. Elektrolyzér podle nároku 18 vyznačující se tím, že materiál na pomocné dno (10) se vybírá z nitridu hliníku, karbidu křemíku, nitridu



křemíku, oxidových materiálů, žáruvzdorných tvrdokovů na bázi boridů, karbidů, nitridů, silicidů nebo jejich kombinací nebo kompozitů.

20. Elektrolyzér podle nároku 18 vyznačující se tím, že uvedený hliník v prostoru (23) pro kov je možno odebírat z elektrolyzérou jednou nebo více  
5 vyrovnávacími trubkami nebo sifony (19) připojenými k elektrolyzérou.
21. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že anody (1) a katody (2) jsou jednopólového typu a jsou uspořádány střídavým způsobem a kromě toho jsou ve svislém směru vyrovnány nebo nakloněny.
22. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že anody a katody  
10 jsou dvoupólového typu a jsou vyrovnány ve svislém směru nebo nakloněny.
23. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že anody a/nebo katody se skládají z mnoha menších jednotek integrovaných do jedné větší jednotky.
- 15 24. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že anody jsou vyrobeny z rozměrově stabilních materiálů, nejlépe z cermetů, kovů, kovových slitin na bázi oxidů, oxidové keramiky a jejich kombinací nebo kompozitů.
25. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že katody jsou  
20 vyrobeny z elektricky vodivých žáruvzdorných tvrdých materiálů (RHM) na bázi boridů, karbidů, nitridů, silicidů a jejich směsí.
26. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že hlavní povrchy anod a katod jsou uspořádány tak, že přiléhají ke krátké boční stěně elektrolyzérou.
- 25 27. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že elektrolyzér má obložení, které s výhodou sestává z elektricky nevodivého materiálu.



28. Elektrolyzér podle nároku 27 vyznačující se tím, že materiál obložení elektrolyzéro je vybrán z oxidu hliníku, nitridu hliníku, karbidu křemíku, nitridu křemíku a jejich kombinací nebo kompozitů.
29. Elektrolyzér podle nároku 27 vyznačující se tím, že materiál obložení elektrolyzéro je vyroben z oxidových materiálů.
30. Elektrolyzér podle nároku 27 vyznačující se tím, že alespoň část obložení elektrolyzéro je vyrobena z oxidu nebo materiálů skládajících se ze sloučeniny jedné nebo více oxidových složek anodového materiálu a navíc jedné nebo více oxidových složek.
31. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že anody a/nebo katody jsou připojeny k perifernímu sběrníkovému systému pro napájení elektrickým proudem, kde mohou být přípoje zavedeny přes horní část, boky nebo dno elektrolyzéro.
32. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že přípoje anod a/nebo katod jsou chlazeny, aby se zajistila výměna tepla a/nebo rekuperace tepla z uvedené anody/katody, a/nebo řízení teploty.
33. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že přípoje anod a/nebo katod jsou chlazeny vodou nebo jinými tekutými chladivy, plynovým chlazením nebo jsou použity tepelné trubice.
34. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že obsahuje alespoň jednu napájecí trubku na hliník, přičemž její vstup je umístěn buď v poloze, která je velmi blízko vysoce turbulentní části v elektrolytu a nejlépe v interpolárním prostoru mezi jednou anodou a jednou katodou, nebo v komoře pro odlučování plynu.
35. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že profil proudění elektrolytu může být zlepšen zavedením alespoň jedné diafragmy, vnitřní stěny nebo krátké přepážky (21) umístěné mezi alespoň jednou anodou a

alespoň jednou katodou a vychylující elektrolyt proudící vzhůru do komory (14) pro odlučování plynu.

36. Elektrolyzér podle nároků 6 a 35 vyznačující se tím, že diafragma (21) je vyrobena z oxidu hlinitého, nitridu hlinitého, karbidu křemíku, nitridu křemíku nebo jejich kombinací nebo kompozitů.
37. Elektrolyzér podle nároků 6 a 35 vyznačující se tím, že diafragma (21) je vyrobena z oxidových materiálů.
38. Elektrolyzér podle nároků 6 a 35 vyznačující se tím, že diafragma (21) je vyrobena z oxidu nebo materiálů skládajících se ze směsi jednoho nebo několika oxidových složek anodového materiálu a navíc jedné nebo více oxidových složek.
39. Elektrolyzér podle nároku 6 vyznačující se tím, že elektrolyt obsahuje směs fluoridu sodíku a fluoridu hliníku s možnými doplňkovými kovovými fluoridy z prvků skupiny 1 a 2 periodické tabulky podle systému Mezinárodní unie pro teoretickou a užitou chemii (IUPAC) a případně složky na bázi alkálií nebo halidů alkalických zemin až do molárního poměru fluoridů/halidů 2,5, kde molární poměr  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  je v rozsahu 1 až 3, nejlépe v rozsahu 1,2 - 2,8.

2003-2535

1/2

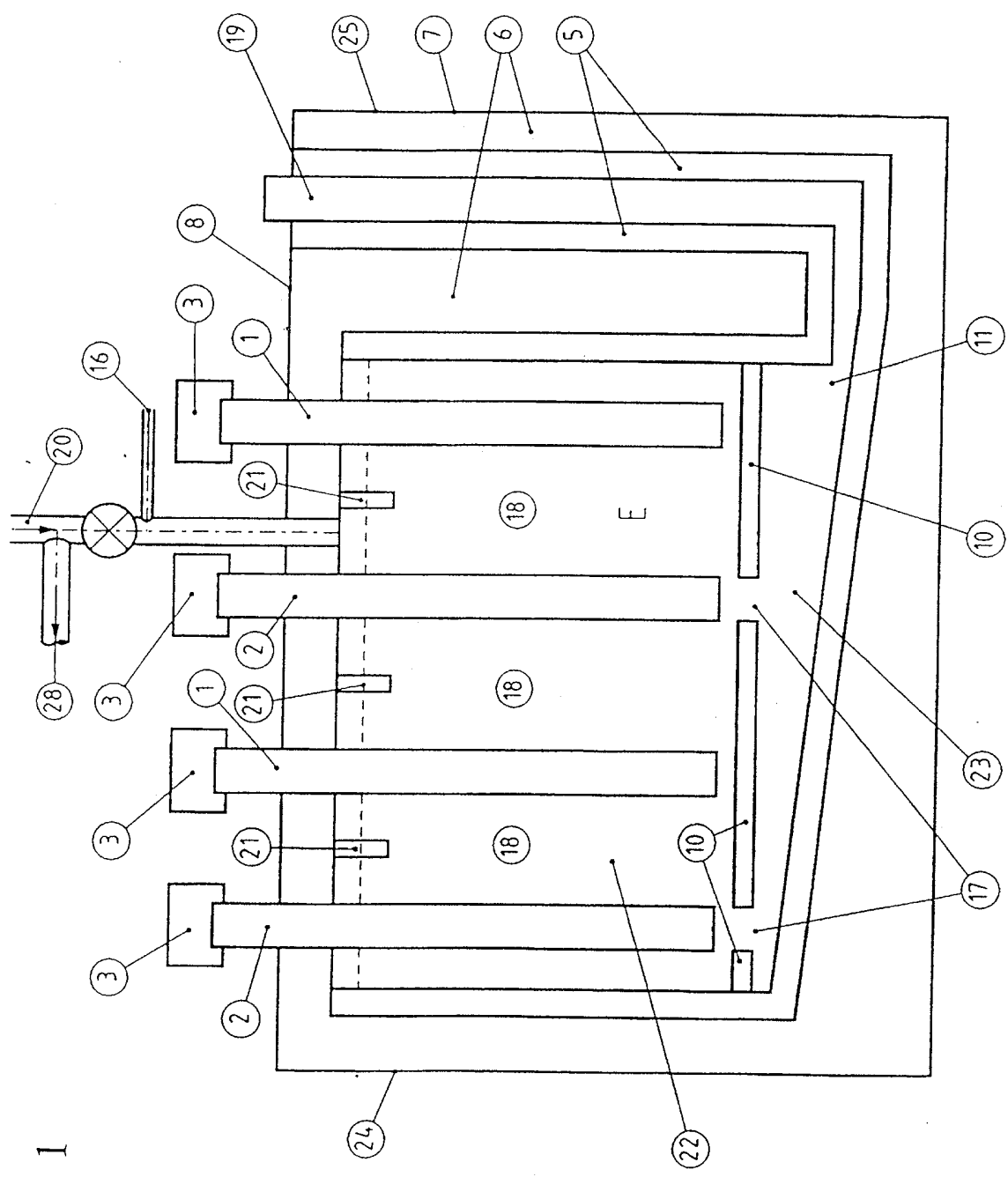


Fig. 1

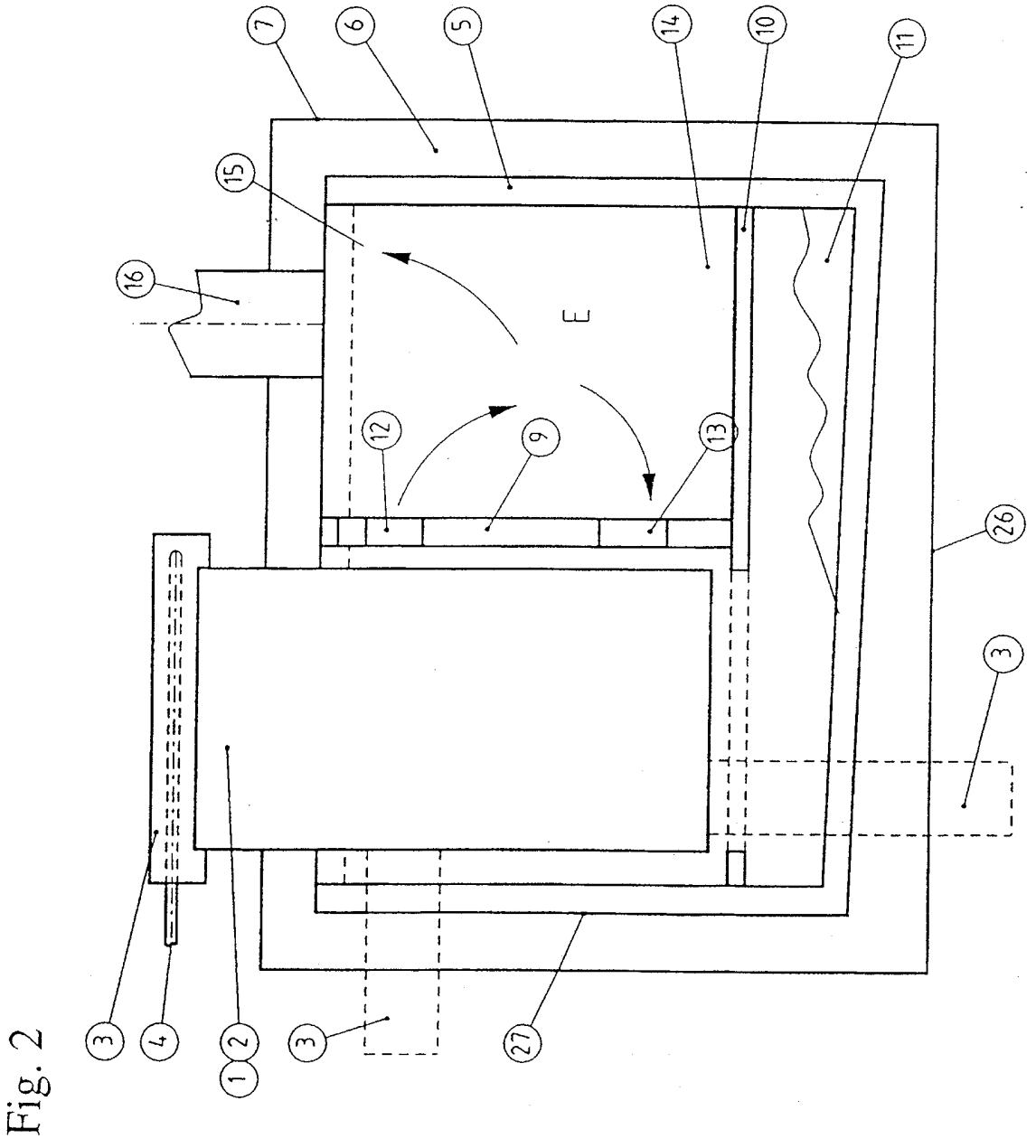


Fig. 2