



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **178309**

(13) B

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 25 C 3/08, 7/02, 3/24

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	893033	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	25.07.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	25.07.89	(30) Prioritet	17.11.88, DE, 3838828
(41) Alm. tilgj.	18.05.90		
(44) Utlegningsdato	20.11.95		

(71) Patentsøker	Vereinigte Aluminium-Werke AG, Georg-von-Boeselager-Str. 25, D-53117 Bonn, DE
(72) Oppfinner	Rainer Sudhölter, Grevenbroich, DE Ulrich Hampel, Grevenbroich, DE
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

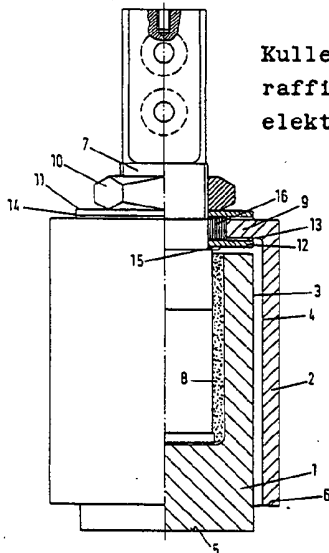
(54) **Benevnelse** Kullelektrode med gass tett, temperaturbestandig beskyttelsesklokke, anvendelse derav, samt fremgangsmåte ved smelteelektrolyse under anvendelse av kullelektroden

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** En kullelektrode (1) for smelteraffinerings-elektrolyse er omgitt av en selvbærende, gass tett og temperaturbestandig beskyttelsesklokke (2) på en slik måte at den nedre ende (5) av elektroden (1) rager ut under den nedre kant (6) av klokken (2).

Før anvendelse ved elektrolyse kan elektrode og klokke forvarmes ved at de begge uten kontakt med smelten forvarmes i elektrolyseovnen i 6-10 timer, at den nedre del av elektroden så oppvarmes i direkte kontakt med badet uten at klokken er i kontakt med dette hvorefter det hele senkes ned i det smeltede metall inntil både klokke og elektroder rager inn i badet.

Kullelektroden anvendes fortrinnsvis ved smelteraffinerings-elektrolyse og aller helst ved 3-sjikts-elektrolyse ved raffinering av aluminium.



Foreliggende oppfinnelse angår en kulleelektrode for smelteraffineringsselektrolyser som er omgitt av en selvbærende, gasstett og temperaturbestandig beskyttelsesklokke.

5 Oppfinnelsen angår videre en fremgangsmåte ved smelteelektrolyse under anvendelse av en kulleelektrode som angitt ovenfor.

Oppfinnelsen angår også anvendelsen av de ovenfor beskrevne kull-elektroder.

10

Ved smelteraffineringsselektrolyser som for eksempel ved 3-sjiktselektrolyse for raffinering av aluminium anvender man som katoder vanligvis kulleelektroder. Disse elektroder senkes umiddelbart ned i det smeltede katodemetall. På grunn  
15 av den høye elektrodetemperatur og den uhindrede tilgang på luftoksygen skjer det en meget sterk avbrenning av karbonet umiddelbart over smelteoverflaten. Elektrodetverrsnittet kan derved reduseres så sterkt at den nedre del av elektroden  
20 brekker av. Dette fører totalt sett til et betydelig karbonforbruk på ca. 8 %, beregnet på den oppnådde metallmengde. For å redusere dette høye karbonforbruk må tilgangen på luftoksygen forhindres. For dette formål er det til nu foreslått flere metoder.

25 Ved impregnering av kullelektrodene, for eksempel med boraks eller fosfater, kan karbonforbruket reduseres til ca. 4 %. I dette tilfelle blir dog katodemetallet forurenset på grunn av impregneringsmidlet.

30 Belegning henholdsvis omstøping av kullelektrodene med allerede raffinert aluminium gir ingen tilstrekkelig beskyttelse mot oksygen. Aluminium kan ved de gitte temperaturer smelte av fra elektrodeoverflaten slik at karbonet under beskyttelsessjiktet brenner av.

35

Som ytterligere mulighet er det foreslått å utstyre kullelektrodene direkte med et flere millimeter tykt keram-sjikt,

for eksempel ved plasmasprøyting. Den forskjellige varme-utvidelse mellom kull og keram førte imidlertid til en ødeleggelse av keram-sjiktet under varmebelastning.

5 Foreliggende oppfinnelse har derfor til oppgave å tilveiebringe en kullelektrode som effektivt og varig er beskyttet mot oksygentilgang slik at karbonavbrenningen kan reduseres til verdier på ca. 1 %. Derved skal det ikke innføres forurensninger i katodemetallet.

10

Denne oppgave oppnås ifølge oppfinnelsen ved hjelp av en kullelektrode av den innledningsvis beskrevne art og denne kull-elektrode karakteriseres ved at den er omgitt av en selvbærende, gass-tett og temperaturbestandig beskyttelses-  
15 klokke.

Som nevnt innledningsvis angår oppfinnelsen også en fremgangsmåte ved smelteelektrolyse under anvendelse av en kullelektrode ifølge krav 1 som er omgitt av en selvbærende,  
20 gasstett og temperaturbestandig beskyttelsesklokke, hvorved avstanden mellom den i smelten innførte underside av elektroden og underkanten av klokken minst utgjør 10 mm, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at kull-elektroden settes i drift ved de følgende skritt i elektrolyseovnen:

- 25 a) forvarming av elektroden i ovnen over smelten i et tidsrom på 6-10 timer,  
b) innføring av den nedre del av kullelektroden i smelten og oppvarming uten direkte kontakt mellom beskyttelsesklokke og smelte i et tidsrom på 6-10 timer, og  
30 c) ytterligere innføring av elektroden inntil også beskyttelsesklokken er innført i smelten.

Kull-elektroden som beskrevet ovenfor finner særlig anvendelse som katode for smelte-raffinerings-elektrolyse,  
35 særlig for tresjikts-elektrolyse for raffinering av aluminium.

Oppfinnelsens grunntanke er å omgi kulleelektroden med en selvbærende beskyttelses klokke av et mest mulig gasstett og temperaturbestandig materiale. Derved menes med "selvbærende" en beskyttelses klokke som holdes i avstand fra elektroden, eventuelt også over en avstøttende innretning. Elektrode og beskyttelses klokke rager felles inn i katodemetallet slik at elektroden er fullstendig isolert fra omgivelsesluften.

Beskyttelses klokken må være utført i selvbærende form og må ikke ligge tett an mot elektroden da beskyttelses klokken ellers ville kunne ødelegges på grunn av differanser i varmeutvidelsen mellom karbon og keram. Avstanden mellom ytterflatene til elektroden og innerflatene i beskyttelses klokken bør utgjøre minst 1 mm. Under denne verdi foreligger det en fare for at metallsmelten kan stige opp i mellomrommet på grunn av kapilarvirkning og størkne i koldere områder. Dette kan føre til ødeleggelse av beskyttelses klokken og begrense klokkenes gjenanvendbarhet.

Som egnet materiale for beskyttelses klokken har en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -keram med et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -innhold på  $\geq 99,7$  vekt-% og en total porøsitet på  $\leq 5$  % vist seg gunstig. Dette materiale er tilstrekkelig tett til å hindre tilgang av luftoksygen. Den høye renhet sikrer at det ikke føres inn forurensinger i katodemetallet. For en god mekanisk stabilitet for montering og behandling av klokken er det nødvendig med en minimal veggstyrke på 5 mm.

Beskyttelses klokken må på tross av den sammenligningsvis høye termosjokkbestandighet forvarmes før innføring i smelten for å hindre skader. Oppfinnelsens kulleelektrode tillater i en foretrukket utførelsesform en økonomisk forvarming umiddelbart i elektrolyseovnen. I dette tilfelle omgir klokken ikke den totale mantelflate av kulleelektroden men slutter i en bestemt avstand fra den i smelten innragende side av elektroden. Denne avstand utgjør minst 10 mm. Den totale elektrode blir innført i elektrolyseovnen og først

forvarmet over smelten i et tidsrom på 6-10 timer. Derefter blir den nedre del av kulleelektroden ført inn i smelten hvorved klokken fremdeles ikke har noen direkte kontakt med smelten. I denne posisjon blir elektroden oppvarmet ytterligere i løpet av 6-10 timer. Til slutt blir elektroden senket så langt at også beskyttelsesklokken rager inn i smelten. Den maksimale avstand mellom underkant av elektroden og underkant av klokken begrenses av sjikthøyden til det flytende katodemetall. Avstanden bør ikke vesentlig overskride en verdi på 30 mm.

Oppfinnelsens kulleelektrode utføres fortrinnsvis i sylindrisk form. Den kan fordelaktig anvendes som katode i smelte-  
raffineringsselektrolysemetoder. Derved egner den seg spesielt som katode for tresjiktselektrolyse for raffinering av aluminium. I dette tilfellet kan karbonforbruket reduseres til ca. 1 %, beregnet på den fremstilte metallmengde. Ytterligere fordeler ved oppfinnelsen er lang levetid og gjenanvendbarhet av klokken samt unngåelse av forurensing av katodemetallet.

Et utførelseseksempel beskrives nærmere nedenfor under henvisning til tegningen.

Figur 1 viser en bruksferdig montert kulleelektrode med en keramisk beskyttelsesklokke ifølge oppfinnelsen. Kulleelektroden er av sylindrisk form. På strømtilførselssiden er stampet inn en kobbernippel (7) ved hjelp av en grafittstampemasse (8) i elektroden (1). Beskyttelsesklokken (2) består av en  $Al_2O_3$ -keram med et  $Al_2O_3$ -innhold på  $\geq 99,7$  vekt-% og en total porøsitet på  $\leq 5$  %. Den har rørform og er anordnet konsentrisk rundt kulleelektroden. Beskyttelsesklokken (2) oppviser i den ene ende en radiaalt innoverragende og omløpende krave (9). Festingen av klokken (2) skjer under påskruing av kraven (9) og kobbernippelen (7) ved hjelp av en mutter (10). Sammenskruingen avtettes via trykkskiver (11 og 12) med temperaturbestandige tetningsringer (13, 14 og 15) og

tettemasse (16). Avstanden mellom elektrodemantelen (3) og innerflaten (4) til beskyttelsesklokken (2) utgjør 1 til 5 mm. På den side som skal føres inn i smelten rager kullelektroden frem av beskyttelsesklokken (2). Avstanden mellom elektrodeunderkant (5) og underkant (6) av beskyttelsesklokken er 30 mm.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Kullelektrode for smelteraffineringselektrolyse, k a r a k-  
t e r i s e r t v e d at kullelektroden (1) er omgitt av  
en selvbærende, gasstett og temperaturbestandig beskyttelses-  
klokke (2).

2.

10 Kullelektrode ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at beskyttelsesklokken (2) i det vesentlige består av  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> med et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-innhold på ≥ 99,7 vekt-%.

3.

15 Kullelektrode ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t  
s e r t v e d at materialet i beskyttelsesklokken (2)  
oppviser en totalporøsitet på maksimalt 5 %.

4.

20 Kullelektrode ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at avstanden  
mellom ytterflaten (3) av kullelektroden (1) og innerflaten  
(4) til beskyttelsesklokken (2) utgjør 1-5 mm.

5.

25 Kullelektrode ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den minimale  
veggtykkelse i beskyttelsesklokken (2) er 5 mm.

6.

30 Kullelektrode ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at kullelektroden  
(1) og beskyttelsesklokken (2) har en sylindrisk form.

35

7.

Kullelektrode ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at avstanden mellom den i smelten innragende underside (5) av elektrode (1) og underkanten (7) av beskyttelsesklokken (2) er minst 10 mm.

8.

Fremgangsmåte ved smelteelektrolyse under anvendelse av en kullelektrode ifølge krav 1 som er omgitt av en selvbærende, gasstett og temperaturbestandig beskyttelsesklokke (2), hvorved avstanden mellom den i smelten innførte underside (5) av elektroden (1) og underkanten (6) av klokken (2) minst utgjør 10 mm, k a r a k t e r i s e r t v e d at kullelektroden settes i drift ved de følgende skritt i elektrolyseovnen:

- a) forvarming av elektroden i ovnen over smelten i et tidsrom på 6-10 timer,
- b) innføring av den nedre del av kullelektroden i smelten og oppvarming uten direkte kontakt mellom beskyttelsesklokke og smelte i et tidsrom på 6-10 timer, og
- c) ytterligere innføring av elektroden inntil også beskyttelsesklokken er innført i smelten.

9.

Anvendelse av en kullelektrode som er omgitt av en selvbærende, gasstett og temperaturbestandig beskyttelsesklokke (2), som katode for smelteraffineringselektrolyse.

10.

Anvendelse av en kullelektrode ifølge krav 9 som katode for 3 sjiktselektrolyse for raffinering av aluminium.

178309

Fig.1

