



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 168061

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 25 C 3/08

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 850812
(22) Inng. dag 28.02.85
(24) Løpedag 28.02.85
(41) Alm. tilgj. 03.09.85
(44) Utlegningsdag 30.09.91
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 02.03.84, CH, 1042/84

(71/73) Søker/Innehaver Schweizerische Aluminium AG, CH-3965 Chippis, CH
(72) Oppfinner(e) Jean-Claude (død) Bessard, Sierre, CH
(74) Fullmektig Henrik Levkowitz, J.K. Thorsens Patentbureau AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Katodekar for celle for smelteelektrolytisk fremstilling av aluminium og fremgangsmåte for fremstilling av sideveggforing i karet.

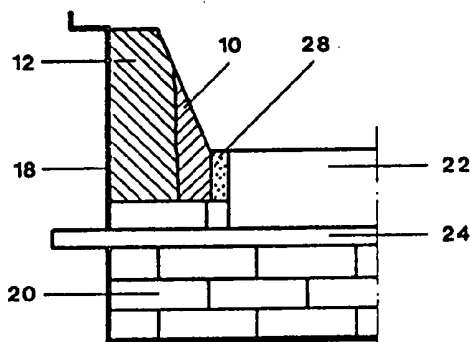
(56) **Anførte publikasjoner** SU 617492

(57) **Sammendrag**

Et katodekar for elektrolytisk fremstilling av aluminium har i tett forbindelse med bunnelementer (22) av karbon, legemer av sammensatt materiale som foring på sideveggene av karetets ytre stålhylster (18) og bestående av et indre sjikt (10) av karbonholdig materiale samt et ytre sjikt (12) av et hårdt keramisk materiale. Dette materiale leder elektrisk strøm dårlig, men er god varmeleder, samt bestandig overfor flytende aluminium og den foreliggende prosessatmosfære, mens materialets varmeutvidelsekoeffisient er sammenlignbar med tilsvarende koeffisient for karbon.

Den intime forbindelse mellom de to sjikt (10, 12) tillater en praktisk talt uhindret varmestrøm innenfra og utover.

Det sammensatte legeme fremstilles i sjikt, sammenbindes mekanisk og brennes inn eller grafitiseres i fyllpulver.



Foreliggende oppfinnelse gjelder et katodekar for en celle for smelteelektrolytisk fremstilling av aluminium og med et ytre stålhylster, et bunnisolatorsjikt samt ovenpå dette isolatorsjikt bunnelementer av karbon som omslutter katodeskiner av jern, idet katodekaret i drift inneholder flytende smelte bestående av aluminium og elektrolyttmaterial. Oppfinnelsen gjelder også en fremgangsmåte for fremstilling av sideveggenes foring i katodekaret.

For utvinning av aluminium ved smelteelektrolyse av aluminiumoksyd løses dette oksyd i en fluoridsmelte, som for største delen består av kryolitt. Det katodisk utskilte aluminium samler seg under fluoridsmelten på elektrolysecellens karbonbunn. Overflaten av det flytende aluminium danner da cellens katode. Ned i smelten er det ovenfra neddykket anoder, som vanligvis består av amorft karbon. Ved karbonanodene utvikles det ved den elektrolytiske spaltning av aluminiumoksyd, oksygen som reagerer med karbon i anodene til CO_2 og CO .

Elektrolysen finner sted i et temperaturområde på ca $940 - 970^\circ\text{C}$. I løpet av elektrolysen utarmes elektrolytten på aluminiumoksyd. Ved en nedre konsentrasjon på 1 - 2 vekt% aluminiumoksyd i elektrolytten opptrer det en anodeeffekt, som gir seg til kjenne ved en spenningsøkning fra for eksempel 4 - 5 V til 30 V eller mer. Senest ved dette tidspunkt må da aluminiumoksydkonsentrasjonen økes ved tilsetning av ytterligere oksydleire.

Med moderne elektrolysedrift finner tilførselen av oksydleire sted praktisk talt utelukkende punktformet eller ved midtbetjening. Den tidligere vanlige rytme for ytre betjening av elektrolysecellen, som for eksempel fant sted hver 3. - 6. time, er erstattet med en rytme på noen få minutter. Disse forandringer av cellebetjeningen bevirker at beskyttelsessjiktet av storknet elektrolyttmaterial i metallområdet ved cellekanten forsvinner, nemlig den såkalte forening som

dekker til forbindelsen mellom bunnelementet av karbon og katodens sidevegger og dannes av sedimenter etter hver ytre betjening. Katodekarets sidevegger er således i øket grad utsatt for erosjon og korrosjon under påvirkning fra smelte-elektrolytten. Katodekarets levetid reduseres sterkt av denne grunn.

Følgende hovedårsaker er ansvarlig for nedbrytningen av katodekarets sidevegger:

- Bevegelser i badet av metall og elektrolytt, som inneholder slitende faststoffpartikler, såvel som lokale turbulenser som fremkommer ved magnetohydrodynamiske virkninger.
- Korrosjon av karbonmaterialer pga prosessatmosfæren.
- Gjennomløp av elektrisk likestrøm gjennom sideveggene.

I GB-PS 814.038 er det foreslått å fore veggene i katodekar med tynne keramiske plater, f. eks plater av et material som består av silisiumkarbid sammenføyet ved hjelp av silisium-nitrid. For dette formål kan også anvendes plater av kaolin-bundet silisiumkarbid eller av andre høytemperaturfaste konstruksjonsmaterialer. Mange veggforinger fremstilt av sådanne plater oppviser et varmeisolerende mellomsjikt av f. eks oksydleire mellom seg og sideveggen av karets stålhylster. Bunnen av katodekaret belegges imidlertid som tidligere med karbonblokker, idet de foreliggende fuger mellom blokkene utstampes med en masse av uinnbrent karbonmaterial. Ulempen ved de ovenfor angitte plater, som for det meste inneholder silisiumkarbid som hovedbestanddel, ligger i at det anvendte bindemiddel angripes av smelteelektrolytten. Som en ulempe virker også det forhold at platene vanligvis ikke kan forbindes så tett med hverandre at ikke flytende smelteelektrolytt med tiden kan trenge gjennom fugene.

I DE-PS 1.146.259 er det beskrevet en fremgangsmåte for tilvirkning av sidevegger i et katodekar for fremstilling av aluminium ved smelteelektrolyse, og hvor det anvendes silisiumkarbidpulver blandet med kokspulver og bek. Foringen av

veggene finner sted ved stampning av denne masse. Den således anvendte stampemasse i henhold til DE-PS 1.146.259 overvinner riktignok ulempen ved forformede, sammenkittede keramiske plater, men er på sin side dårlig ledende såvel for varme som for elektrisk likestrøm.

Sidevegger for katodekar og som består av karbon eller silisiumkarbid, oppviser hovedsakelig følgende egenskaper:

TABELL I

<u>Egenskaper</u>	<u>Karbonmaterial</u>	<u>SiC</u>
Varmeledningsevne	Utmerket	Meget god
Elektrisk ledningsevne	Utmerket	Meget god
Korrosjonsfasthet	Middels	God
Slitefasthet	Middels	Meget god
Bearbeidbarhet	Lett	Vanskelig
Bestandighet mot flytende Al	Nøytral	Nøytral
Bestandighet mot flytende elektrolyttmaterial	Nøytral	Forurensende

Det er et formål for oppfinnelsen å frembringe et katodekar i henhold til innledningen av patentkrav 1, så vel som en fremgangsmåte for fremstilling av foring av sideveggen for et sådant kar, og hvor ulempene ved de hittil anvendte materialer for sideveggen er overvunnet.

På denne bakgrunn av prinsipielt kjent teknikk fra de ovenfor nevnte patentpublikasjoner har så anordningen i henhold til oppfinnelsen som særtrekk at:

- prefabrikerte legemer av sammensatt material er anordnet som foring på sidevegger av hylsteret i tett forbindelse med bunnelementet,
- en indre del av de prefabrikerte legemer består av karbonholdig material med en bindemiddelandel, og
- en ytre del av nevnte legemer består av et hardt keramisk material med dårlig elektrisk ledningsevne, men god varme-

168061

4

ledningsevne, og som er bestandig overfor flytende aluminium og prosessatmosfæren, samt har en varmeutvidelseskoeffisient som er sammenlignbar med tilsvarende koeffisient for karbon,

idet de to deler av legemene er intimt innbyrdes forbundet, således at varmestrømmen innenfra og utover kan finnes sted praktisk talt uhindret.

Forsøk med katodekar hvis sidevegger består av legemer dannet av sammensatte materiallag, har gitt følgende resultater:

- Takket være den gode varmeledningsevne av de sammensatte legemer, dannes det på karetts innside et sjikt av elektrolyttmaterial. Varmeovergangen fra karbonmaterialet til det keramiske lag påvirkes ikke, da forbindelsen mellom karbonmaterialet og keramikklaget forblir intakt.
- Elektrolyselikestrømmen forløper ikke gjennom det sammensatte material, da det keramiske lag er dårlig elektrisk ledende.
- Det keramiske lag av det sammensatte legeme er bestandig overfor korrosjon under påvirkning fra prosessgasser.
- Strømninger i badet med slitende faststoffpartikler kan høyst angripe karbonlaget, og senest når keramikklaget nås, opptrer ingen ytterligere erosjon. Vanligvis fylles imidlertid hulldannelse i karbonlaget med størknet elektrolytt, hvilket forhindrer ytterligere skade.
- Det fremstilte aluminium oppviser en god industriktualitet, hvilket viser at badet ikke opptar noen uønskede forurensninger fra det keramiske lag.
- Ved anvendelse av foreliggende legemer av sammensatt material, kan karbondelen lett bearbeides mekanisk, hvilket f. eks tillater fastklebing til bunnelementene av karbon.

Det har således vist seg at et katodekar med legemer av sammensatt material i henhold til oppfinnelsen som sidevegger, oppviser alle fordeler ved hittil kjente materialer, uten at disse materialers ulemper i nevneverdig grad må tas med på kjøpet. Den ytre del av det sammensatte material i katodekaret, nemlig keramikklaget som vender mot karetts

stålhylster, består fortrinnsvis av silisiumkarbid, silisium-nitrid-bundet silisiumkarbid, høysintret aluminiumoksyd eller keramikkmaterialer med høyt aluminiumoksydinnhold. Disse materialer har ved oppvarming fra romtemperatur til smelte-elektrolysens arbeidstemperatur ved fremstilling av aluminium, en varmeutvidelse som er sammenlignbar med karbon, likegyldig om vedkommende karbonmaterial foreligger i form av amorft karbon, semigrafitt eller grafitt. Keramikk materialet kan være iblandet 5 - 15 vekt% bindemiddel, særlig bek.

Den indre del av det sammensatte material som anvendes i katodekaret, består fortrinnsvis av amorft karbon, semigrafitt eller grafitt, som inneholder 10 - 20 vekt% bindemiddel, særlig bek.

Ved siden av nevnte foretrukne bek, kan også formaldehydhar-pikser, handelsvanlige flerkomponent-klebmidler, eller en blanding av epoksyharpiks og tjære anvendes som bindemiddel. Eventuelt opptredende forskjeller i utvidelse eller krympning av de forskjellige materialer ved innbrenning, kan forhindres ved resepttilpasninger (forholdet bindemiddel/tørrestoff og partikkelstørrelsesfordeling).

De fortrinnsvis plateformede legemer av sammensatt material gjøres størst mulig for i størst mulig grad å unngå fuger. Fortrinnsvis strekker disse sammensatte plater seg i et stykke, over hele katodekarets høyde. Alt etter katodekarets konstruksjon, utføres de sammensatte legemer f. eks i tykkelser på 100 - 200 mm, idet tykkelsen av de to deler hensiktsmessig er omtrent like stor.

Da karbons korrosjonsfasthet overfor prosessgassene ikke er så god ved driftstemperatur, utføres det sammensatte legeme hensiktsmessig slik at karbonmaterialet i de sammensatte legemer som anvendes i katodekaret, ikke rager opp over smelteelektrolyttens nivå. Karbonmaterialet tildekkes da av et beskyttelsessjikt av størknet elektrolyttmaterial, og i det øverste område av katodekaret kommer bare det keramiske

168061

6

material i berøring med den omgivende atmosfære. Et plateformet sammensatt legeme kan fra begynnelsen av være utført avtrappet, eller legemets lett bearbeidbare karbonlag kan avkortes umiddelbart før eller etter montering av vedkommende sammensatte legeme i katodekaret.

Med hensyn til fremgangsmåten for fremstilling av legemer av sammensatt material for anvendelse i katodekar, utføres denne i henhold til oppfinnelsen ved at minst ett lag av et pulverformet material anbringes i en form og sammenbindes mekanisk, hvorpå minst ett lag av et annet pulverformet material føres inn i samme form og også sammenbindes mekanisk, hvorpå det rå sammensatte legeme anbringes i fyllpulver og brennes eller grafittiseres ved en temperatur på 1.000 - 2.500°C samt til slutt fjernes fra fyllpulveret.

Den mekaniske bindingsprosess frembringes hensiktsmessig ved rysting og/eller pressing eller ved stampning.

Minst et av lagene av pulverformet material kan bringes etappevis inn i formen og mekanisk sammenbindes i trinn.

Alt etter de innstilte prosessparametre, særlig temperaturen, blir det karbonholdige material på kjent måte brent eller grafittisert til amorft karbon, semigrafitt eller grafitt.

Katodekaret i henhold til oppfinnelsen og med foreliggende legeme av sammensatt material som sidevegg, sikrer således den nødvendige gode varmeledningsevne for størkning av elektrolyttmaterial, samtidig som elektrolysestrømmen ikke kan flyte gjennom karets sidevegg.

Oppfinnelsen vil nå bli forklart under henvisning til de vedlagte skjematiske tegninger, hvorpå:

Fig. 1 viser i perspektiv en enkel plate av sammensatt material,

Fig. 2 viser i perspektiv en plate av sammensatt material og med to avrundede sideflater,

- Fig. 3 viser i perspektiv et legeme av sammensatt material og som er avskrånet i retning av karbondelen,
- Fig. 4 viser et sammensatt legeme av samme art som fig. 3, men av ulike tykke deler,
- Fig. 5 er et vertikalt delsnitt gjennom en elektrolysecelle med innsatt plate av sammensatt material i henhold til fig. 1, og
- Fig. 6 viser et vertikalt delsnitt gjennom en elektrolysecelle med innsatt legeme av sammensatt material av den type som er angitt i fig. 3.

Det plateformede sammensatte legeme som er vist i fig. 1 omfatter et lag 10 av karbonholdig material samt et lag 12 av silisiumkarbid. Laget 10 av karbonholdig material inneholder ved siden av antrasitt og bekkoks, også 15 vekt% middels hard bek.

I den utførelseform som er angitt i fig. 2 oppviser det plateformede sammensatte legeme fra fig. 1 to innbyrdes motstående avrundede sideflater. Ved anordning av sådanne legemer av sammensatt material ved siden av hverandre, kan det da oppnås en bedre fugeavtetning.

I de viste utførelseformer i fig. 1 og 2 spiller det ingen rolle ved fremstillingen av det sammensatte legeme om det er silisiumkarbid eller det karbonholdige material som først tilføres i formen.

I det viste sammensatte legeme i fig. 3 som består av et lag 10 av karbonholdig material og et lag 12 av keramikkmaterial, er det utført en avskråning 16, som tjener til å hindre at karbonmaterialet utsettes for elektrolyseatmosfæren.

I fig. 4 er det vist en utførelsesvariant av et sammensatt legeme med avskråning 16, hvor formen i ulik grad er delvis fylt med henholdsvis karbonholdig og keramisk material, som så fortettes, hvoretter formen fylles fullstendig med det annet material, som derpå fortettes. På denne måte kan de

forskjellige betingelser ved elektrolysedriften tas i betraktning.

Fig. 5 viser et sammensatt legeme innsatt i et elektrolysekar og som består av et karbonholdig lag 10 og et ildfast lag 12. Stålhylsteret 18 er i sitt nedre område foret med et isolasjonssjikt 20, som i foreliggende tilfelle utgjøres av chamottestener. Ovenpå dette isolasjonssjikt er det anordnet bunnelementer 22 av karbon og som omslutter katodeskinnene 24 av jern. Det sammensatte legeme i henhold til oppfinnelsen, som ligger med sitt ildfaste lag 12 direkte an mot sideveggen av stålhylsteret 18, er ved hjelp av en stampemasse 26 forbundet med bunnelementene 22 av karbon.

Under elektrolyseprosessen danner det seg langs laget 10 av karbonholdig material og stampemassen 26 på kjent måte en innflytning (ikke vist) som strekker seg helt ned til bunnelementene 22. Hvis denne innflytning er lokalt defekt eller ikke tilstrekkelig utformet, uthules karbonlaget 10 på dette sted, men høyst inntil laget 12 av fast material. Jo dypere laget 10 av karbonholdig material er lokalt uthult, desto større er sannsynligheten for en selvlegende virkning, hvilket vil si at elektrolytten størkner i den lokale uthulning på grunn av den gode varmeledningsevne for silisiumkarbid.

Laget 12 av ildfast material virker ikke bare som barriere når det lag 10 av karbonholdig material som vender mot smelteelektrolytten, lokalt nedbrytes ved erosjon eller korrosjon, men forhindrer også med sin dårlige elektriske ledningsevne, at stålhylsteret 18 kan anta katodepotensial. Utførelsesformen i fig. 6 skiller seg fra den viste utførelse i fig. 5 bare på tre punkter, nemlig:

- Det oventil avskrånede lag 10 av karbon er lavere enn laget 12 av keramisk material. Av denne grunn angripes laget 10 av karbonholdig material i mindre grad av prosessgassen.
- Legemet av sammensatt material i henhold til oppfinnelsen er forbundet med bunnelementene 22 av karbon ved hjelp av

et klebesjikt 28.

- Laget 10 av karbon er vesentlig tynnere enn laget 12 av keramisk material.

PATENTKRAV

1. Katodekar for celle for smelteelektrolytisk fremstilling av aluminium og med et ytre stålhylster (18), et bunnisolatorsjikt (20) samt ovenpå dette isolatorsjikt bunnelementer (22) av karbon som omslutter katodeskinner (24) av jern, idet katodekaret i drift inneholder flytende smelte bestående av aluminium og elektrolyttmaterial,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- prefabrikerte legemer (10, 12) av sammensatt material er anordnet som foring på sidevegger av hylsteret (18) i tett forbindelse med bunnelementet (22),
- en indre del (10) av de prefabrikerte legemer består av karbonholdig material med en bindemiddelandel, og
- en ytre del (12) av nevnte legemer består av et hardt keramisk material med dårlig elektrisk ledningsevne, men god varmeledningsevne, og som er bestandig overfor flytende aluminium og prosessatmosfæren, samt har en varmeutvidelseskoeffisient som er sammenlignbar med tilsvarende koeffisient for karbon,

idet de to deler (10, 12) av legemene er intimt innbyrdes forbundet, således at varmestrømmen innenfra og utover kan finne sted praktisk talt uhindret.

2. Katodekar som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t den ytre del (12) av det sammensatte legeme som danner sidevegg, består av silisiumkarbid, silisiumnitrid-bundet silisiumkarbid, høysintret aluminiumoksyd eller keramikk med høy aluminiumoksydandel.

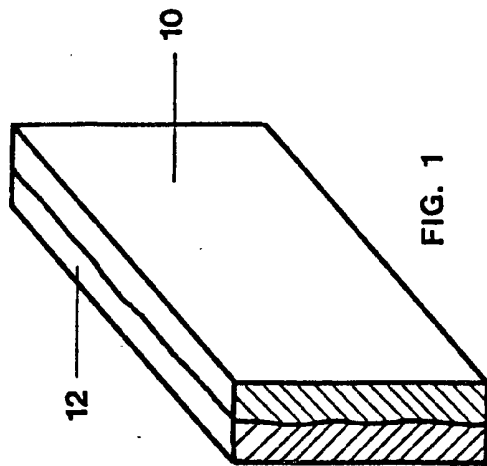
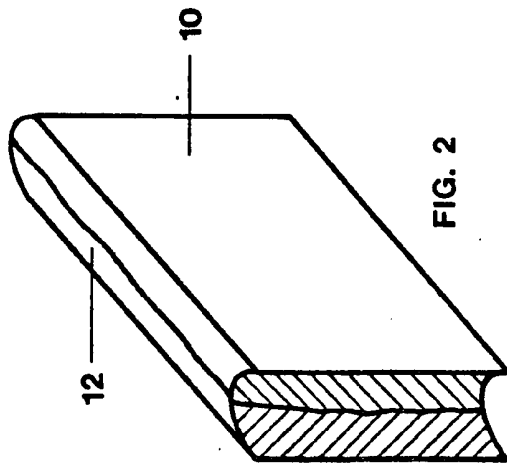
3. Katodekar som angitt i krav 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t den ytre del (12) av det sammensatte legeme inneholder 5 - 15 vekt% bindemiddel, særlig bek.

4. Katodekar som angitt i krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den indre del (10) av
det sammensatte legeme som danner sidevegg, består av amorft
karbon, semigrafitt eller grafitt, som inneholder 10 - 20
vekt% bindemiddel, særlig bek.
5. Katodekar som angitt i krav 1 - 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den indre og ytre del
(10, 12) av det sammensatte legeme som danner sidevegg, er
innbyrdes forbundet ved hjelp av bek.
6. Katodekar som angitt i krav 1 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det sammensatte legeme
som danner sidevegg strekker seg i ett stykke over hele
karets høyde samt har en tykkelse på 100 - 200 mm, hvor de to
sjikt fortrinnsvis er av samme tykkelse.
7. Katodekar som angitt i krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den indre del (10) av
karbon i det sammensatte legeme som danner sidevegg, bare
foreligger ved veggens nederste område, fortrinnsvis opp til
smelteelektrolytten.
8. Fremgangsmåte for fremstilling av et legeme av sammensatt
material for innsetting i katodekar som angitt i krav 1 - 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett lag av et
pulverformet material anbringes i en form og sammenbindes
mekanisk, hvorpå minst ett lag av et annet pulverformet
material føres inn i samme form og også sammenbindes
mekanisk, hvorpå det rå sammensatte legeme anbringes i
fyllpulver og brennes eller grafittiseres ved en temperatur
på 1 000 - 2 500°C samt til slutt fjernes fra fyllpulveret.
9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett av lagene av
pulverformet material anbringes i etapper i formen og
sammenbindes.

168061

- 1 -



168061

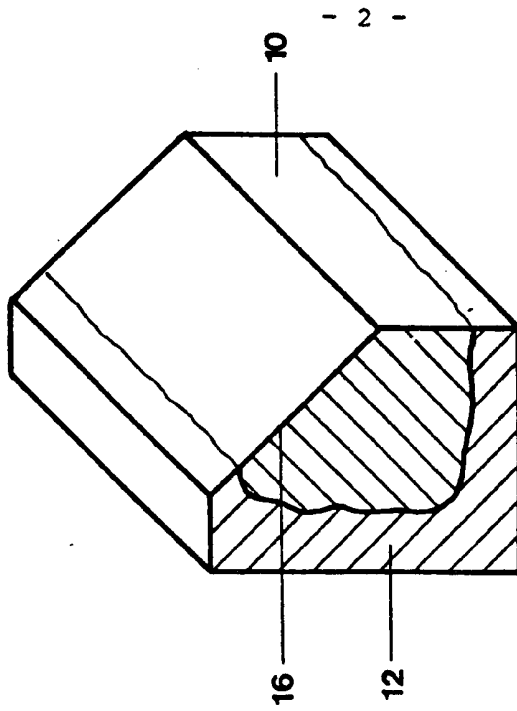


FIG. 4

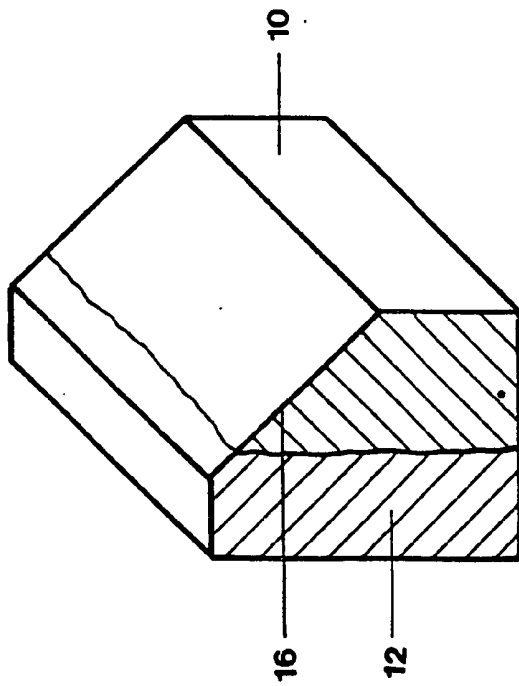


FIG. 3

168061

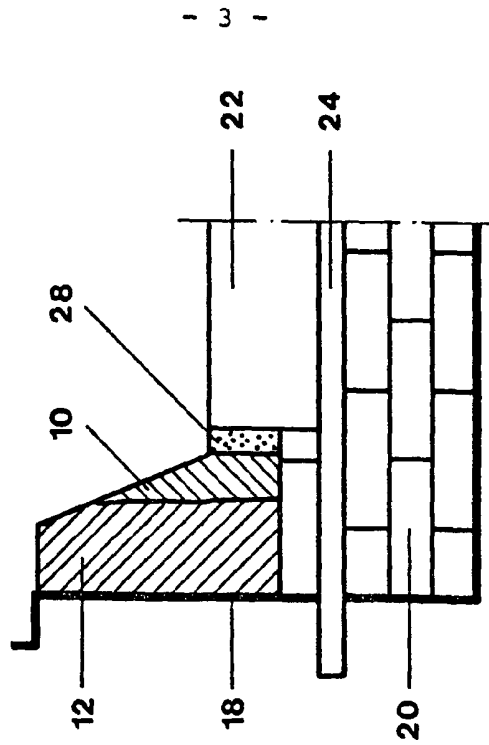


FIG. 6

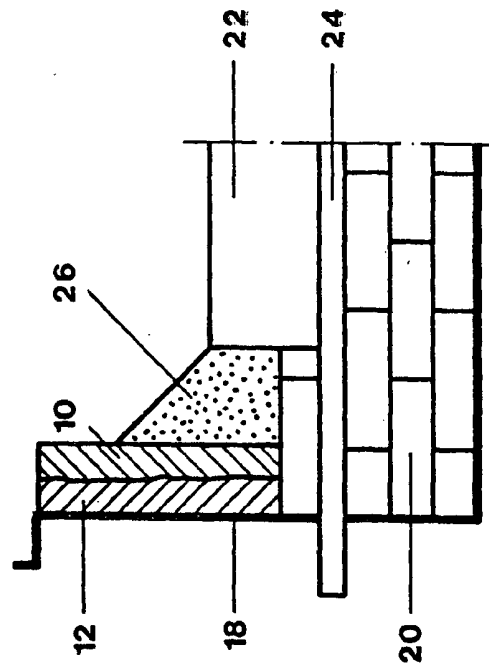


FIG. 5