

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 063 547
B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
20.03.85

51

Int. Cl.⁴: **C 25 C 3/08**

21

Anmeldenummer: **82810159.2**

22

Anmeldetag: **14.04.82**

54

Elektrolysewanne.

30

Priorität: **22.04.81 CH 2626/81**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.10.82 Patentblatt 82/43

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.03.85 Patentblatt 85/12

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

56

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 338 336
FR - A - 2 388 901
US - A - 3 723 286
US - A - 4 160 715

73

Patentinhaber: **SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG,
CH-3965 Chippis (CH)**

72

Erfinder: **Snaeland, Sveinn, Efstalundi 13, 210 Gardabae
(IS)**
Erfinder: **Halldorsson, Ragnar, Laugarasveg 12,
104 Reykjavik (IS)**
Erfinder: **Franke, Alwis, Haukanes 15, 210 Gardabae (IS)**
Erfinder: **Gudmundsson, Einar, Hrauntunga 37,
200 Kopavogur (IS)**

EP 0 063 547 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Elektrolysewanne, insbesondere für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht, einer im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Innenauskleidung und einer Leckbarriere zwischen Innenauskleidung und Isolationsschicht. Ein derartiger Aufbau ist aus der FR-A-2 388 901 bekannt.

Für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid wird dieses in einer Fluoridschmelze gelöst, die zum grössten Teil aus Kryolith besteht. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium sammelt sich unter der Fluoridschmelze auf dem Kohleboden der Zelle, wobei die Oberfläche des flüssigen Aluminiums die Kathode bildet. In die Schmelze tauchen von oben Anoden ein, die bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehen. An den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO₂ und CO verbindet. Die Elektrolyse findet in einem Temperaturbereich von etwa 940-970°C statt.

Die durch den Elektrolyseprozess verbrauchte elektrische Energie kann in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden:

- Produktions- oder Reduktionsenergie
- Energieverluste

Der produktive Teil des Energieverbrauchs wird benötigt, um die Kationen zu metallischem Aluminium zu reduzieren. Dieser produktive Teil des Energieverbrauchs kann also nicht vermindert werden.

Die unproduktiven Energieverluste dagegen können in verschiedene Verluste aufgeteilt werden, die sich alle als Wärmeverluste an die Umgebung auswirken. Diese Wärmeverluste können kontrolliert werden und müssen auf ein Minimum gebracht werden.

Dies kann durch die Verwendung von optimal geeigneten Materialien für die Stromleiter erfolgen, mit welchen der Spannungsabfall und damit die Energieverluste im elektrischen Stromkreis auf ein Minimum reduziert werden können.

Die beim Elektrolyseprozess erzeugte Wärme fliesst immer zu kälteren Teilen der Wanne, von dort entweicht sie in die Umgebung und zieht so Energie vom Produktionsverfahren ab.

Um die Wärme nicht oder nur in geringem Masse durch die Wanne entweichen zu lassen, ist deshalb schon seit langer Zeit eine Wärmeisolationsschicht in die äussere Stahlwanne eingebettet worden. Üblicherweise werden dabei Formkörper aus Diatomeenerde oder Molerstein verwendet. Neue Molersteine haben vorzügliche Isolationseigenschaften, sie sind jedoch gegenüber der Kohleauskleidung durchdringenden Badkomponenten sehr empfindlich. Deshalb wird oft die innerste Schicht aus weniger empfindlichen, aber auch schlechter isolierenden Schamottesteinen hergestellt. Steine können leicht aufeinander gestapelt werden und derart können sowohl die Seitenwände als auch der horizontale Wannenboden problemlos isoliert werden.

Weiter ist vorgeschlagen worden, beispielsweise in den US-PS 4 001 104 und 4 052 288, anstelle von vorgeformten Steinen granuliertes Isolationsmittel, wie z.B. Tonerde, einzusetzen. Granuliertes Material wird jedoch im allgemeinen nur für horizontale Schichten, d.h. die Isolation des Wannenbodens, eingesetzt. Für die Isolierung der Wannenseitenwände dagegen werden zweckmässig nach wie vor Isoliersteine aufeinander geschichtet.

Tonerde ist gegenüber der Kohleauskleidung durchdringenden Badkomponenten inert, aber das Wärmeisolationsvermögen eines mit Tonerde ausgekleideten neuen Wannenbodens ist verhältnismässig gering.

Wenn eine Wanne ersetzt werden muss, wird die Auskleidung herausgebrochen und muss in den meisten Fällen verworfen werden. Beim Einsatz von Tonerde als Isolationsmittel ist es möglich, Aluminiumoxid aus der Bodenisolation zu rezyklieren, falls in der entsprechenden Hütte die notwendigen Einrichtungen vorhanden sind. Ganz allgemein kann gesagt werden, dass beim Einsatz von Tonerde als Bodenisolationsmittel einer Wanne solche Rezyklereinrichtungen ein wesentlicher Bestimmungsfaktor sind.

Der Einsatz von Molersteinen und Tonerde als Isolationsmittel stellt für eine Aluminiumhütte einen beträchtlichen Kostenfaktor dar, weil beide Materialien als teuer bezeichnet werden müssen. Weiter weisen Molersteine den Nachteil auf, dass sie ihre guten Eigenschaften in bezug auf die Wärmeisolation kontinuierlich verlieren, sobald sie von durch die Kohleauskleidung eindringenden Badkomponenten imprägniert werden. So kann eine Elektrolysewanne vor Ablauf eines Drittels ihrer normalen Lebensdauer von beispielsweise fünf Jahren den grössten Teil ihres thermischen Isolationsvermögens verlieren. Mit andern Worten heisst dies, dass die Elektrolysezelle während zwei bis drei Jahren ohne wirksame Wärmeisolation läuft und so während langer Zeit beträchtliche Mengen von Energie in die Umgebung verpuffen.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, eine Wärmeisolationsschicht für eine Elektrolysewanne zu schaffen, die über die gesamte Lebensdauer der Wanne gute Isolationseigenschaften aufweist, aber mit wesentlich geringerem Investitionsaufwand als die bisherigen Ausführungsformen hergestellt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass mindestens die unteren 80% der Bodenisolation aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Vulkanascheschicht, die restliche Bodenisolation aus einer an sich bekannten Leckbarriere, welche die Vulkanasche gegen die Kohleauskleidung durchdringende Badkomponenten abschirmt, besteht.

Vulkanasche ist in zahlreichen Ländern als natürlicher Rohstoff in reichlichem Ausmass vorhanden und kann mit geringem Aufwand gewonnen werden. Die als grobes Granulat, mit einer natürlichen mittleren Korngrösse von 5 - 30 mm anfallende Vulkanasche ist leicht und porös. Sie weist in der Regel auch die notwendige mechanische Festigkeit auf. Als besonders günstig hat sich die schwarze isländische

Vulkanasche erwiesen, welche unverändert als Bodenisolierung in die Wanne geschüttet und durch Stampfen und/oder Vibrieren mechanisch verdichtet werden kann.

Der Einsatz von Vulkanasche für die seitliche Isolierung der Wanne wäre wohl möglich aber weniger günstig, weil

- zwischen die seitliche Stahlwand und die Kohle eingestampfte Vulkanasche ein zu grosse Porosität aufweist, oder
- mit Hilfe eines Bindemittels geformte Steine aus Vulkanasche einen wesentlichen Teil ihres Isolationsvermögens verlieren.

Wegen deren gutem Isolationsvermögen wird die Vulkanascheschicht möglichst dick ausgebildet, so dass die verbleibende Leckbarriere noch für ein optimales Wannenlebensalter hinreichend dick ausgebildet werden kann. Bevorzugt bestehen deshalb mindestens die unteren 90% der Bodenisolierung aus Vulkanasche.

Auf die verdichtete Isolationsschicht aus Vulkanasche wird vorzugsweise pulverförmige Tonerde geschüttet, die auch für den Elektrolyseprozess zur Herstellung von Aluminium eingesetzt wird. Die vorhergehende Verdichtung der Vulkanasche verhindert, dass Tonerde in grösserem Massstab einsickern und so die Isolationseigenschaften der Vulkanasche vermindern kann.

Eine dünn ausgebildete, ca. 3 - 6 cm dicke Tonerschicht ist für die Funktion als Leckbarriere hinreichend.

Zur weiteren Verbesserung der Leckbarriere kann zwischen Vulkanasche und Tonerde eine undurchlässige flexible Graphitmembran, welche mit einer dünnen Stahlfolie verbunden ist, eingelegt werden (vgl. TMS Paper No. LM 78-19 bzw. DE-OS 2 817 202).

Die erfindungsgemässe Ausgestaltung des Wannenbodens hat folgende Vorteile:

- Vulkanische Asche hat ungefähr die gleichen thermischen Eigenschaften wie Molersteine, deshalb haben grösstenteils mit vulkanischer Asche ausgekleidete Wannenböden ein genügend grosses thermisches Isolationsvermögen.
- Vulkanische Asche ist ein äusserst billiges Naturprodukt, das in vielen Ländern der Welt ohne grossen Aufwand direkt abgebaut und nach dem Transport ohne weiteren Verarbeitungsaufwand in Wannen eingefüllt und mechanisch verdichtet werden kann. Der nachfolgende Kostenvergleich zeigt die enorm hohen Kosteneinsparungen beim Einsatz von Vulkanasche (ohne Transportkosten):

Tabelle I

Isoliermaterial	Kosten
Molersteine	100%
Tonerde	120%
Vulkanasche	4%
Vulkanasche + 20% Tonerde	23%

- Die Verwendung einer dicken Schicht Vulkanasche und einer dünnen Leckbarriere, die vorzugsweise aus Tonerde besteht, erhöht die Lebens-

dauer der Wannenbodenisolation beträchtlich, wodurch Energie eingespart werden kann. Dies drückt sich insbesondere dadurch aus, dass die Energieverluste von alten Wannen praktisch denjenigen von neuen entsprechen:

Tabelle II

Isoliermaterial	Energieverluste $\frac{\text{kWh}}{\text{kg Al}}$	
	Neue Wannen	Alte Wannen (3-5 Jahre)
Molersteine	0,34	0,74
Tonerde	0,56	0,74
Vulkanasche + 20% Tonerde	0,41	0,45

Die oben stehenden Tabellen zeigen, dass der Einsatz von Vulkanasche mit einer daraufliegenden Aluminiumoxidschicht bei äusserst kostengünstiger Herstellung zu sehr gut thermisch isolierten Wannenböden führt, die auch bei fortgeschrittenem Alter ihre vorteilhaften Eigenschaften nicht verlieren.

Die einzige Figur zeigt einen schematischen vertikalen Teilschnitt durch eine Elektrolysewanne, wie sie zur Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse benutzt wird.

In eine Stahlwanne 10 ist eine Schicht von mechanisch verdichteter vulkanischer Asche 12 eingefüllt. Auf diese ca. 25 cm hohe Ascheschicht werden ca. 15 cm Tonerde 14 aufgeschüttet. Die Seitenwand der Stahlwanne 10 wird mit Moler- oder Schamottesteinen 16 isoliert. Schliesslich wird die Kohleauskleidung 18, welche nicht dargestellte Kathodenbarren enthalten kann, eingesetzt.

Patentansprüche

1. Elektrolysewanne, insbesondere für die Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, bestehend aus einer äusseren Stahlwanne, einer wärmedämmenden Isolationsschicht, einer im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Innenauskleidung und einer Leckbarriere zwischen Innenauskleidung und Isolationsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die unteren 80% der Bodenisolierung aus einer mit mechanischen Mitteln verfestigten Vulkanascheschicht (12) und die restliche Bodenisolierung aus der Leckbarriere (14) bestehen.

2. Elektrolysewanne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die unteren 90% aus einer Vulkanascheschicht (12) bestehen.

3. Elektrolysewanne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Leckbarriere (14) aus pulverförmiger Tonerde besteht.

4. Elektrolysewanne nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine undurchlässige, flexible Graphitmembran, welche mit einer Trägerfolie aus Stahl verbunden ist, Vulkanasche (12) und Tonerde (14) trennt.

Claims

1. An electrolytic reduction cell pot, in particular for the production of aluminium by fusion electrolysis, consisting of an outer steel tank, a thermally insulating layer, an inner lining consisting essentially of carbon and a leakage barrier between the inner lining and the insulating layer, characterized in that at least the lower 80% of the floor insulation consists of a layer (12) of volcanic ash which has been compacted by mechanical means and the remainder of the floor insulation consists of the leakage barrier (14).

2. An electrolytic reduction cell pot as in claim 1, characterized in that at least the lower 90% consists of a layer (12) of volcanic ash.

3. An electrolytic reduction cell pot as in claim 1 or 2, characterized in that the leakage barrier (14) consists of powdery alumina.

4. An electrolytic reduction cell pot as in claim 3, characterized in that an impermeable flexible graphite membrane which is bonded to a supporting foil of steel, separates the volcanic ash (12) and the alumina (14).

Revendications

1. Cuve d'électrolyse, en particulier pour la fabrication d'aluminium par électrolyse ignée, constituée d'une cuve extérieure en acier, d'une couche d'isolation calorifuge et d'une garniture interne essentiellement constituée de carbone, caractérisée en ce qu'au moins les 80% inférieurs de l'isolation du fond sont constitués d'une couche de lave volcanique (12) fixée par des moyens mécaniques, le solde de l'isolation du fond étant constitué d'une barrière de fuite (14) qui protège la lave volcanique contre les composants du bain qui pénètrent à travers la garniture de carbone (18).

2. Cuve d'électrolyse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins les 90% inférieurs sont constitués d'une couche de lave volcanique (12).

3. Cuve d'électrolyse selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que la barrière de fuite (14) est constituée d'alumine pulvérulente.

4. Cuve d'électrolyse selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'une membrane de graphite flexible et imperméable, liée à une feuille support en acier, sépare la lave volcanique (12) et l'alumine (14).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

