



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 065 534
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
05.09.84

(51) Int. Cl.³ : **C 25 C 3/08**

(21) Anmeldenummer : **81903120.4**

(22) Anmeldetag : **16.11.81**

(86) Internationale Anmeldenummer :
PCT/CH 81/00127

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO/8201899 (10.06.82 Gazette 82/15)

(54) **KATHODE FÜR EINE SCHMELZFLUSSELEKTROLYSEZELLE ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUM.**

(30) Priorität : **26.11.80 CH 8737/80**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
01.12.82 Patentblatt 82/48

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **05.09.84 Patentblatt 84/36**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
US-A- 4 224 128
US-H- 993 002

(73) Patentinhaber : **Schweizerische Aluminium AG**
CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(72) Erfinder : **KUGLER, Tibor**
Chlenglerweg 33
CH-8240 Thayngen (CH)

EP 0 065 534 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 Erfindung bezieht sich auf eine auswechselbare benetzbare Festkörperkathode für eine Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium.

Für die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse 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. Am Anodenbalken befestigte, bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehende Anoden tauchen von oben in die Schmelze ein. An den Kohleanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO_2 und CO verbindet.

Die Elektrolyse findet im allgemeinen in einem Temperaturbereich von etwa 940-970 °C statt. Im Laufe der Elektrolyse verarmt der Elektrolyt an Aluminiumoxid. Bei einer unteren Konzentration von ca. 1-2 Gew.-% Aluminiumoxid im Elektrolyten kommt es zum Anodeneffekt, der sich in einer Spannungserhöhung von beispielsweise 4-4,5 V auf 30 V und darüber auswirkt. Spätestens dann muss die aus erstarrtem Elektrolytmaterial gebildete Kruste eingeschlagen und die Aluminiumoxidkonzentration durch Zugabe von neuem Aluminiumoxid (Tonerde) angehoben werden.

Es ist bekannt, bei der Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Aluminium benetzbare Festkörperkathoden einzusetzen. Dabei werden Kathoden aus Titandiborid, Titankarbid, pyrolytischem Graphit, Borkarbid und weiteren Substanzen vorgeschlagen, wobei auch Gemische dieser Substanzen, die z. B. zusammengesintert sein können, eingesetzt werden.

Gegenüber konventionellen Elektrolysezellen mit einer Interpolardistanz von ca. 6-6,5 cm bieten mit Aluminium benetzbare Kathoden entscheidende Vorteile. Das abgeschiedene Metall fliesst schon bei Ausbildung einer sehr dünnen Schicht auf der der Anodenfläche zugewandten Kathodenoberfläche. Es ist deshalb möglich, das abgeschiedene flüssige Aluminium aus dem Spalt zwischen Anode und Kathode abzuleiten, und einem ausserhalb des Spaltes angeordneten Sumpf zuzuführen. Dank der dünnen Aluminiumschicht auf der Festkörperkathode bilden sich die aus der konventionellen Elektrolyse sattsam bekannten Ungleichmässigkeiten in bezug auf die Dicke der Aluminiumschicht — unter dem Einfluss elektromagnetischer und konvektioneller Kräfte — nicht. Deshalb kann die Interpolardistanz ohne Einbusse an Stromdichte reduziert werden, d. h. es wird ein wesentlich kleinerer Energieverbrauch pro Einheit reduziertes Metall erreicht.

Eine wesentliche Verbesserung gegenüber den im Kohleboden der Zelle fest verankerten benetzbaren Kathoden bringt die DE-OS 28 38 965, welche Festkörperkathoden aus einzeln auswechselbaren Elementen mit je mindestens einer Stromzuführung vorschlägt. Da benetzbare Kathodenmaterialien auf der Basis von Hartmetallen, wie zum Beispiel Boride, Nitride und Karbide von Titan, Chrom und Hafnium, verhältnismässig teuer sind, werden die auswechselbaren Festkörperkathoden teilweise substituiert.

Nach der DE-OS 30 24 172 werden die auswechselbaren Elemente aus zwei mechanisch starr miteinander verbundenen, gegen Wärmeschocks widerstandsfähigen Teilen — einem vom schmelzflüssigen Elektrolyten in das abgeschiedene Aluminium hineinragenden oberen und einem ausschliesslich im flüssigen Aluminium angeordneten unteren Teil — aus verschiedenen Materialien hergestellt. Der obere Teil besteht, mindestens im Bereich der Oberfläche, unverändert aus mit Aluminium benetzbarem Material, während der untere Teil bzw. dessen Beschichtung aus einem gegen das flüssige Aluminium beständigen Isolatormaterial besteht.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass der hohe Schmelzpunkt beider Materialtypen eine aufwendige Herstellungstechnologie erforderlich macht, und deshalb nur einfache und verhältnismässig kleine Formteile problemlos herstellbar sind. Weiter führt die Sprödigkeit der Materialien nicht selten zu mechanischen Beschädigungen der auswechselbaren Kathodenelemente.

Der Erfinder hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, mit einfacher Herstellungstechnologie auswechselbare Festkörperkathoden zu schaffen, die eine geringere Sprödigkeit aufweisen und dennoch allen wirtschaftlichen und technischen Anforderungen der modernen Aluminiumelektrolyse genügen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Kathode aus einem Aluminid von mindestens einem Metall der Gruppe, gebildet aus Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, ohne Bindephase aus metallischem Aluminium, besteht. Die Nichtaluminiumkomponenten des Aluminids gehören also zur Gruppe IVA, VA und/oder VIA des Periodischen Systems der Elemente.

Die Aluminide liegen als individuelle binäre Verbindungen oder als ternäre, quaternäre bzw. quinäre Legierungen vor. Ihre chemische und thermische Widerstandsfähigkeit erlaubt, dass sie sowohl im schmelzflüssigen Elektrolyten als auch in geschmolzenem Aluminium eingesetzt werden können, obwohl sie in letzterem begrenzt löslich sind. Diese Löslichkeit fällt jedoch mit sinkender Temperatur steil ab.

Bei Arbeitstemperatur der Aluminiumelektrolysezelle, welche bei rund 950 °C liegt, liegt die Löslichkeit einer metallischen Nichtaluminiumkomponente des Aluminids im flüssigen Aluminium in der Grössenordnung von ca. 1 %. Die Kathodenelemente werden also ablegiert, bis das abgeschiedene flüssige Aluminium mit einer oder mehreren der metallischen Nichtaluminiumkomponenten gesättigt ist.

Die Kathodenelemente aus einem Aluminid können jede beliebige bekannte Form annehmen, sie

können aus in Halterungen zusammengefassten Unterelementen, insbesondere in Form von vertikal angeordneten Platten oder Stäben, ausgebildet sein. Wegen des Ablegierens der Aluminidkathode sind jedoch mit dem Kohleboden fest verbundene Elemente nicht brauchbar; diese müssen aus wirtschaftlichen und technischen Gründen auswechselbar sein. Da Aluminidkathoden nicht nur gesintert, sondern

5 auch gegossen werden können, können die eigentlichen Kathodenelemente und die Halterungen auch von komplizierterer Form und/oder einstückig ausgebildet sein. Nach einer weiteren Ausführungsform sind Aluminidkathoden Elemente in feuerfesten, gegen geschmolzenes Aluminium beständigen Halterungen aus Isolatormaterial angeordnet.

Weiter können anstelle von Kathodenplatten auch Aluminidkugeln und/oder -granalien in die Elektrolysezellen geschüttet und vom Badstrom gleichmässig verteilt werden. Gegebenenfalls können Kugeln bzw. Granalien, die ausschliesslich mit dem flüssigen Metall in Berührung kommen, auch aus einem entsprechenden Isolatormaterial bestehen.

Für alle geometrischen Formen der Kathodenelemente ist von wesentlicher Bedeutung, dass das Aluminid keine Bindephase aus metallischem Aluminium enthält. Dieses würde bei Arbeitstemperatur der Elektrolysezelle schmelzen, weshalb die Kathodenelemente innerhalb kurzer Zeit zerstört würden.

Die Metalle Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram dagegen können in überstöchiometrischem Verhältnis mit den Aluminiden legiert sein, weil ihr Schmelzpunkt immer über der Elektrolysetemperatur von Aluminium liegt. Diese Metalle können auch als strukturelle Teile im Aluminid eingesetzt werden, zum Beispiel als Wabenstruktur, die vom Aluminid umgossen bzw. umsintert wird.

Die während des Elektrolyseprozesses ablegierten Aluminide werden aus dem abgeschiedenen Metall zurückgewonnen und können wieder zur Herstellung von Kathodenelementen eingesetzt werden. Damit entsteht ein Materialkreislauf mit verhältnismässig geringen Verlusten.

Aus wirtschaftlichen Gründen und wegen der wissenschaftlich guten Erforschung werden vorzugsweise Titanaluminide als auswechselbare, benetzbare Festkörperkathoden eingesetzt. Trotz des hohen Bekanntheitsgrads werden in der Technik normalerweise nur Titanlegierungen mit einigen Prozenten Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit wenigen Prozenten Titan benutzt. Die in bezug auf die Legierungszusammensetzung zwischen $TiAl$ und $TiAl_3$ liegende γ -Phase hat sich als sehr gutes Kathodenmaterial erwiesen. Diese γ -Phase mit 50-75 At.-% (35-63 Gew.-%) Aluminium ist durch in einer Matrix von $TiAl$ eingebettete $TiAl_3$ -Nadeln gekennzeichnet. Eine an Aluminium reichere Legierung würde sich nicht nur, wie erwähnt, in bezug auf die Stabilität der Festkörperkathoden auswirken, sondern auch die Arbeitsbedingungen der Elektrolysezelle negativ beeinflussen.

Den Phasendiagrammen für Ti-Al-Legierungen in der einschlägigen Fachliteratur kann entnommen werden, dass die Schmelzpunkte der γ -Phase zwischen 1340 und 1460 °C liegen. Diese verhältnismässig tiefen Schmelzpunkte erlauben, dass die Formkörper aus den Aluminiden sowohl auf schmelzmetallurgischem als auch pulvermetallurgischem Wege hergestellt werden können.

Bei der Arbeitstemperatur der Zelle von ca. 950 °C beträgt die Löslichkeit des Titans im flüssigen Aluminium und 1,2 %. Das auf den Kathodenelementen abgeschiedene Aluminium wird also die Titanaluminidelemente ablegieren, bis dessen Titangehalt auf 1,2 % angereichert ist. Damit werden pro Tonne elektrisch abgeschiedenen Aluminium ungefähr 30 kg des Festkörperkathodenmaterials aufgelöst. Bei einer $TiAl_3$ -Kathode bedeutet dies einen Verbrauch von 11,15 kg Titan pro Tonne produziertes Aluminium. Werden die Kathodenplatten parallel zu der Unterseite der Kohleanoden eingesetzt, so wird in der Praxis das Titanaluminid bis auf rund 50 % der ursprünglichen Dicke ablegiert.

Bei einem Anodenwechsel werden 60 kg Kathodenelemente in die Elektrolysezelle gebracht, welche zweckmässig eine dimensionsmässig der Arbeitsfläche der Anode entsprechende Einheit bilden. Vor dem Einlegen der neuen Kathodenelemente müssen die Reste, im vorliegenden Fall 30 kg, der Kathodenreste aus der Elektrolysezelle entfernt werden.

Diese Reste werden direkt der Anlage für die Herstellung von Aluminidkathoden zugeführt.

50 Beispiel 1

Das durch Elektrolyse gewonnene Aluminium, welches neben 1,2 % Titan die üblichen Verunreinigungen enthält, wird in einen Warmhalteofen gebracht, wozu die üblichen Einrichtungen benützt werden. In diesem Ofen wird die Temperatur des flüssigen Metalls langsam auf ungefähr 700 °C abgesenkt. Das bei der Temperaturabsenkung auskristallisierende $TiAl_3$ hat eine Dichte von 3,31 g/cm³ und sinkt deshalb im leichteren flüssigen Aluminium zu Boden. Mit bekannten Mitteln, wie Kippen des Ofens, Absaugen des flüssigen Metalls oder Zentrifugieren, wird das noch 0,2 % Titan enthaltende Aluminium vom Niederschlag getrennt. Wenn notwendig kann das Aluminium mit elementarem Bor, einer Bor-Aluminium-Legierung oder einer Boverbindung, wie zum Beispiel Kaliumborfluorid, behandelt werden, wobei durch Ausfällen des Titans als Titandiborid der Titangehalt des abgeschiedenen Aluminiums bis auf 0,01 Gew.-% gesenkt werden kann.

Der beim Abkühlen des Aluminiums auf 700 °C gebildete Niederschlag aus $TiAl_3$ enthält noch kleine Menge von metallischem Aluminium, welche durch eine geeignete Behandlung, zum Beispiel einer Säurewäsche, entfernt werden. Wird eine titanreichere Legierung als $TiAl_3$ gewünscht, die für Aluminidkathoden verwendbare Phase geht bis $TiAl$, so kann Aluminium durch Chlorieren entfernt werden. Das

gewonnene Titanaluminid wird in die gleiche Anlage für die Herstellung von Kathoden überführt wie die oben diskutierten Kathodenreste. Beispiele für solche Anlagen sind Einrichtungen zum Formgiessen oder die pulvermetallurgische Formgebung, welche die Herstellung der gewünschten Kathodenformen erlauben.

- 5 Die geringen, jedoch nicht vermeidbaren Titanverluste können durch Zugabe von Titandioxid in den Elektrolyten, zu der Tonerde oder zu den Laugen der Tonerdefabrik kompensiert werden.

Beispiel 2

- 10 Analog zu den Titanaluminidkathoden können Kathodenelemente aus anderen Aluminiden hergestellt und bei der Aluminiumelektrolyse eingesetzt werden :

Aluminid-Kathode (At-% Al)	Herstellungs- verfahren	Schmelzpunkt (° C)
ZrAl ₂ -ZrAl ₃ (73,5)	Giessen	1490 Eut.
VA1 ₃ -V ₅ Al ₈ (55)	Giessen	1600
Cr ₄ Al ₃ -Cr ₅ Al ₈ (65)	Giessen	1650
MoAl ₅ -MoAl ₁₂ (90)	Giessen	1650
WAl ₄ -WAl ₅ (82)	Giessen	1400
ZrTiAl ₅ (71)	Sintern (1100°C)	~ 1400

- 30 Beispiele von geometrischen Ausführungsformen der erfindungsgemässen Aluminidkathodenelemente sind in der Zeichnung dargestellt. Fig. 1 und 2 zeigen schematische Vertikalschnitte von mit Trägerplatten verbundenen Aluminidkathoden.

Die Variante nach Fig. 1 zeigt eine im wesentlichen rechteckige Aluminidkathodenplatte 10 mit parallel zu der Anodenunterseite verlaufender Deckfläche 12. Die Ausbildung eines Fensters 14 verbessert die Strömungsbedingungen im Elektrolyten. Auf der Unterseite weist die Platte 10 einen Schwalbenschwanz 16 auf, der in eine entsprechende Ausparung der Trägerplatte 18 aus Isoliermaterial eingeführt werden kann. Diese Trägerplatte 18 bleibt bei der arbeitenden Elektrolysezelle immer im Bereich des flüssigen Metalls. Die Stützkonstruktion für Trägerplatten ist so ausgestaltet, dass die Platten nicht seitlich verschoben werden können.

- 40 Eine weitere Variante von Aluminidkathodenplatten 20 wird in Fig. 2 dargestellt. Sowohl die Ausbildung eines Fensters 22 als auch die abgeschrägte Unterseite sind einerseits dazu bestimmt, benetzbares Material einzusparen und andererseits die Strömungsverhältnisse im Bad zu optimieren. Die Platte 20 ist mittels eines im Zentrum nach unten gerichteten Fortsatzes 24 in einer Träger- bzw. Stützplatte 26 befestigt.

Ansprüche

1. Auswechselbare benetzbare Festkörperkathode für eine Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus einem Aluminid von mindestens einem Metall der Gruppe gebildet aus Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, ohne Bindephase aus metallischem Aluminium, besteht.
2. Festkörperkathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Titanaluminid der γ -Phase, welche zwischen TiAl und TiAl₃ liegt, besteht.
3. Festkörperkathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nichtaluminiumkomponenten in überstöchiometrischem Verhältnis mit den Aluminiden legiert sind.
4. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einzelnen auswechselbaren Elementen besteht, welche ungefähr die gleichen horizontalen Abmessungen wie die Anodenarbeitsflächen haben.
5. Festkörperkathode nach mindestens einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente aus in Halterungen zusammengefassten Unterelementen bestehen.
6. Festkörperkathode nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Halterungen für die Unterelemente aus gegen das geschmolzene Aluminium resistentem Isolatormaterial bestehen.
7. Festkörperkathode nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterelemente vertikal angeordnete Platten oder Stäbe sind.

8. Festkörperkathode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterelemente im oberen Teil (10, 20) aus einem Aluminid bestehen, während der mechanisch starr verbundene, ausschliesslich im flüssigen Metall befindliche untere Teil (18, 26) aus einem gegen das geschmolzene Aluminium resistenten Isolatormaterial besteht.

9. Festkörperkathode nach mindestens einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Arbeitsfläche der eingesetzten Kathode parallel zu derjenigen der Anode ist.

10. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus unter den Anodentisch geschütteten Aluminidkugeln und/oder -granalien besteht.

10 Claims

1. Exchangeable, wettable, solid cathode for a fusion electrolysis cell for the production of aluminium, characterised in that the cathode comprises an aluminide of at least one metal of the group formed by titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum and tungsten, without binding phase of metallic aluminium.

2. Solid cathode according to claim 1, characterised in that it comprises a titanium aluminide of the γ -phase, which lies between $TiAl$ and $TiAl_3$.

3. Solid cathode according to claim 1, characterised in that the non-aluminium components are alloyed in hyperstoichiometric ratio with the aluminides.

4. Solid cathode according to one of claims 1-3, characterised in that it comprises individually exchangeable elements which have approximately the same horizontal dimensions as the working surfaces of the anode.

5. Solid cathode according to at least one of claims 1-4, characterised in that the elements comprise sub-elements assembled in holders.

6. Solid cathode according to claim 5, characterised in that the holders for the sub-elements comprise insulator material resistant to the molten aluminium.

7. Solid cathode according to claim 5, characterised in that the sub-elements are vertically arranged plates or bars.

8. Solid cathode according to claim 7, characterised in that the sub-elements in the upper part (10, 20) comprise an aluminide, while the mechanically rigidly connected lower part (18, 26) situated exclusively in the liquid metal comprises an insulator material resistant to the molten aluminium.

9. Solid cathode according to at least one of claims 1-8, characterised in that the working surface of the utilised cathode is parallel to that of the anode.

10. Solid cathode according to one of claims 1-3, characterised in that it comprises aluminide balls and/or granules tipped under the anode table.

Revendications

1. Cathode mouillable et échangeable, consistant en un corps solide, pour une cellule d'électrolyse à l'état fondu servant à la fabrication de l'aluminium, caractérisée en ce que la cathode consiste en un aluminure d'au moins un métal du groupe formé par le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène, sans phase de liaison en aluminium métallique.

2. Cathode consistant en corps solide selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle consiste en aluminure de titane de la phase γ existant entre $TiAl$ et $TiAl_3$.

3. Cathode en corps solide selon la revendication 1, caractérisée en ce que les composants autres que l'aluminium sont alliés avec les aluminures en proportions supérieures aux proportions stœchiométriques.

4. Cathode en corps solide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle consiste en éléments individuels échangeables, ayant à peu près les mêmes dimensions horizontales que les surfaces utiles des anodes.

5. Cathode en corps solide selon au moins une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les éléments consistent en éléments inférieurs associés dans des fixations.

6. Cathode en corps solide selon la revendication 5, caractérisée en ce que les fixations des éléments inférieurs consistent en un matériau isolant résistant à l'aluminium fondu.

7. Cathode en corps solide selon la revendication 5, caractérisée en ce que les éléments inférieurs consistent en plaques ou barreaux en disposition verticale.

8. Cathode en corps solide selon la revendication 7, caractérisée en ce que les éléments inférieurs consistent dans la partie supérieure (10, 20) en un aluminure, alors que la partie inférieure (18, 26) en association mécanique rigide, et qui se trouve exclusivement dans le métal liquide, consiste en un matériau isolant résistant en l'aluminium fondu.

9. Cathode en corps solide selon au moins une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la surface opératoire de la cathode utilisée est parallèle à celle de l'anode.

10. Cathode en corps solide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle consiste en billes et/ou grenaille d'aluminure mises en tas sous la table d'anodes.

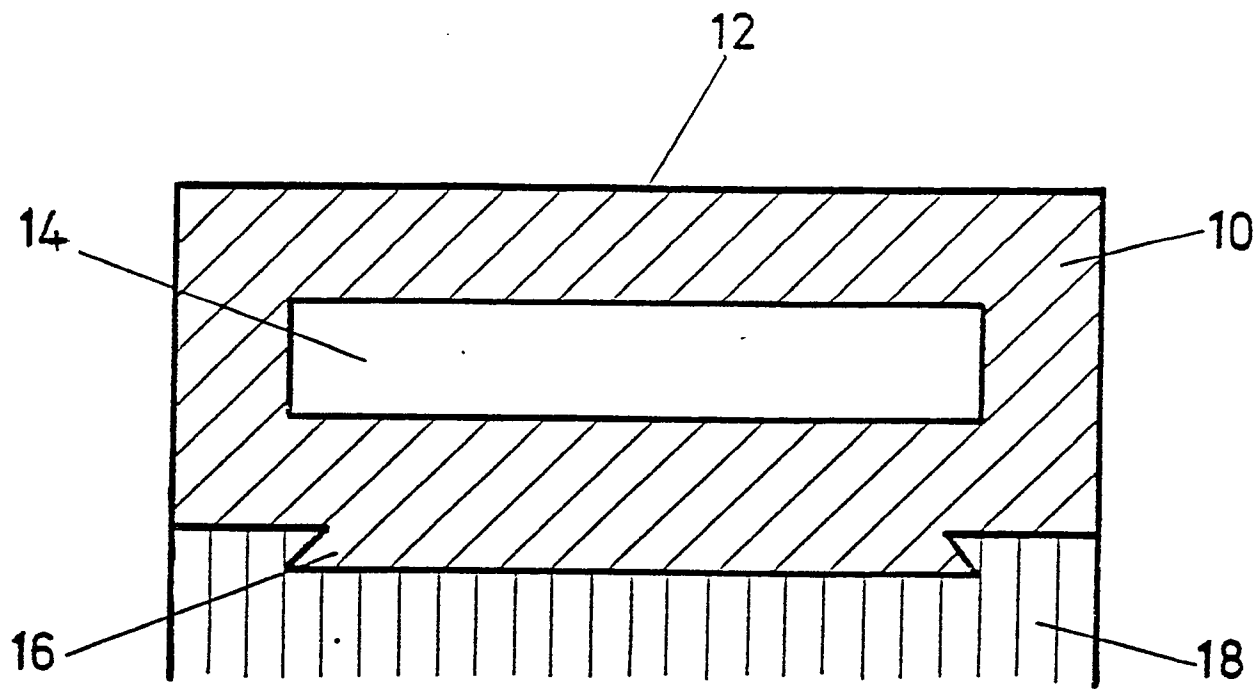


Fig. 1

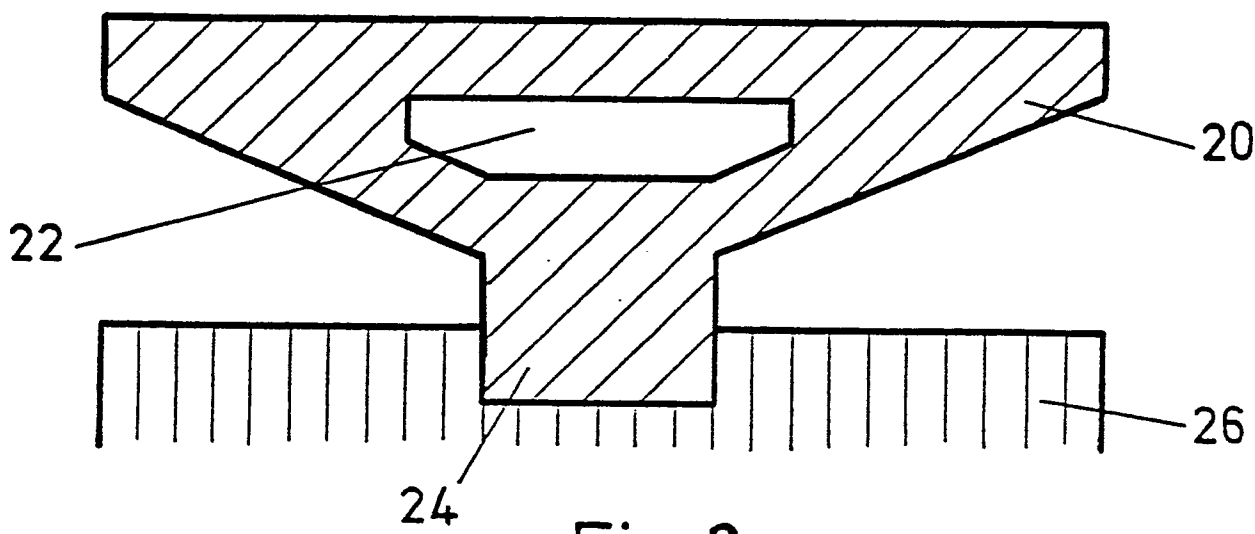


Fig. 2