



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.02.80 (P. 222168)

Pierwszeństwo: 26.02.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 1.07.1985

Int. Cl.³ C25C 3/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Aluminium Company of America, Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób przedłużania żywotności elektrod przy produkcji aluminium w elektrolizerze

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przedłużania żywotności elektrod przy produkcji aluminium z chlorku glinu rozpuszczonego w kąpeli rozpuszczalnika — stopionego halogenu, przez elektrolizę kąpeli w jednobiegunowym lub dwubiegunowym elektrolizerze. Dokładniej, wynalazek dotyczy grafitowych elektrod do takich elektrolizerów i wybiórczego ich stosowania, w odniesieniu do ich charakterystyki zwilżania lub niezwilżania.

Jeden z typów elektrolizera stosowanego w wytwarzaniu metali, takich jak glin, z chlorku metalu rozpuszczonego w kąpeli rozpuszczalnika, obejmuje terminalną anodę, co najmniej jedną elektrodę dwubiegunową i terminalną katodę. Elektrody te rozmieszczone są zazwyczaj w stosunkowo małej odległości od siebie, zwykle równoległe, przy czym przeciwległe powierzchnie anoda—katoda stwarzają przestrzeń międzyelektrodową, przez którą może poruszać się stopiona kąpiel i być poddawana elektrolizie poprzez przepuszczanie prądu od anody do katody. Elektroliza chlorku metalu, zachodząca w przestrzeni międzyelektrodowej, powoduje odkładanie na katodzie stopionego metalu i zbieranie przy anodzie gazowego chloru. Elektrolizery tego typu są opisane w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3 755 099 i 3 822 195. Jedną z ważnych właściwości tych elektrolizerów jest to, że odległość między anodą a katodą winna być starannie utrzymywana na wybranym poziomie, aby uzyskać wysoką wydajność

2

prądową i niskie zużycie energii dwubiegunowego procesu elektrolizy chlorków. Oczywiście, każdy zakres zużycia powierzchni anody lub katody, w drodze erozji lub innego usunięcia materiału elektrodowego, zwiększa odległość, a więc opór elektryczny między anodą a katodą.

W większości przypadków anoda nie stwarza poważniejszych problemów, ponieważ w większości warunków chlor jest stosunkowo mało korodujący węglowe materiały stosowane jako elektrody. Jednakże doświadczenie wykazało, że pewne zużycie elektrod występuje na powierzchni katody, a zmniejszenie lub zlikwidowanie tego było przedmiotem wielu prób. Nadmierne zużycie katody jest problemem, nie tylko w sensie zwiększenia zużycia energii, jak wyjaśniono, lecz również dlatego, że może zwiększyć opór, tak dalece, że proces przebiegający w elektrolizerze staje się nieekonomiczny, co wymaga kosztownych wyłączeń, naprawy lub wymiany elektrod i ponownego uruchamiania elektrolizera. Oprócz problemów oporu elektrycznego, wynikających ze zużycia katody, węglowy materiał usunięty z powierzchni katody może zanieczyścić kąpiel. Sam ten proces może osiągnąć takie rozmiary, że konieczne staje się wyłączenie elektrolizera.

Według wynalazku sposób przedłużania żywotności elektrod przy produkcji aluminium w elektrolizerze zawierającym halogenek glinu, rozpuszczony w kąpeli stopionego rozpuszczalnika o wyż-

szym potencjale rozkładu, gdzie elektrolizer zawiera wiele przestrzeni międzyelektrodowych między przeciwnymi powierzchniami anody i grafitowej katody, polega na tym, że kąpiel przeprowadza się przez wiele przestrzeni międzyelektrodowych, w których kąpiel poddaje się elektrolizie z odłożeniem stopionego aluminium na powierzchni katody, przy czym gdy kąpiel przechodzi przez co najmniej jedną przestrzeń międzyelektrodową, ze stosunkowo małą szybkością 0,46 m/s lub niższą zwilża powierzchnię grafitowej katody w przestrzeni międzyelektrodowej aluminium wytworzonym z tej kąpieli w miarę osadzania go na katodzie, natomiast gdy kąpiel przechodzi przez powyższą przestrzeń międzyelektrodową ze stosunkowo dużą szybkością 0,46 m/s, nie zwilża powierzchni grafitowej katody, aluminium wytworzonym z kąpieli, odkładanym na powierzchni katody.

Wynalazek bazuje na odkryciu, że powierzchnie grafitowych elektrod mogą wykazywać właściwości zwilżania lub niezwilżania metalem odkładanym na katodzie i że takie właściwości można wykorzystać, łącznie z szybkością przepływu kąpieli i odległością anoda—katoda, do ograniczenia zużycia powierzchni katody. Stwierdzono również, że zwilżalność lub niezwilżalność grafitowych elektrod można uzyskać przez dokładną regulację procesu wytwarzania grafitu.

Według wynalazku, stwierdzono, że zużycie powierzchni grafitowej katody ulega zmniejszeniu, jeżeli powierzchnia katody jest dobrana i kontrolowana w odniesieniu do jej zwilżalności i w odniesieniu do szybkości przepływu kąpieli nad powierzchnią katody. Powierzchnię grafitowej katody zwilżaną przez metal odkładany z kąpieli stosuje się wówczas, gdy kąpiel przemieszcza się nad katodą ze stosunkowo małą szybkością. W obszarach o dużej szybkości przepływu kąpieli stosuje się powierzchnie grafitowej katody nie ulegające zwilżaniu. Należy zauważyć, że w elektrolizerach rozważanego typu szybkość przepływu kąpieli może zmieniać się od elektrolizera do elektrolizera i w jednym elektrolizerze. Tak więc w pewnych elektrolizerach szybkość przepływu kąpieli w przestrzeni między anodą a katodą może być stosunkowo mała, a w innych większa.

Ponadto, istnieją elektrolizery o obszarach, w których występują oba efekty. Ogólnie, w elektrolizerach opisanych w niniejszym i w wyżej wymienionych opisach patentowych mających jedną lub większą liczbę poziomych elektrod dwubiegunowych między górną terminalną anodą, a dolną terminalną katodą, z mniej więcej poziomym przepływem kąpieli między nimi, trudno jest zapobiec występowaniu obszarów o przepływie szybkim i wolnym. W takich elektrolizerach szybszy międzyelektrodowy przepływ kąpieli może wystąpić w górnych obszarach międzyelektrodowych, a przepływ wolniejszy w dolnych obszarach międzyelektrodowych. Stąd jeden ze sposobów realizacji wynalazku obejmuje użycie w jednym elektrolizerze niezwilżalnych powierzchni katody w tych obszarach, gdzie występuje większa szybkość przepływu, zazwyczaj w obszarach wyższych lub oddalonych od terminalnej katody, a zwilżalnych powierzchni

katody w obszarach o wolnym przepływie, zazwyczaj w obszarach niższych lub bliższych terminalnej katodzie.

Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony w nawiązaniu do załączonych rysunków, na których fig. 1 przedstawia rzut pionowy w przekroju elektrolizera do wytwarzania glinu lub innego metalu, według wynalazku, fig. 2 — schematyczny rzut pionowy elektrolizera użytecznego w realizacji wynalazku, zaś fig. 3 — schematyczny widok poziomy ogniwa typu przedstawionego na fig. 2.

Elektrolizer o odpowiedniej konstrukcji do wytwarzania metalu, według wynalazku przedstawiono na fig. 1. Przedstawiony elektrolizer obejmuje zewnętrzną obudowę 1, której ściany boczne i końcowe 3 wyłożone są cegłami trudnotopliwymi, sporządzonymi z izolującego cieplnie, nieprzewodzącego elektrycznie materiału, odpornego na halogenkową kąpiel zawierającą stopiony metal alkaliczny i chlorek metalu oraz produkty ich rozkładu. Gniazdo elektrolizera zawiera zbiornik ściekowy 4 w dolnej części, zbierający wytworzony metal. Dno 5 i ściany zbiornika ściekowego korzystnie są wykonane z grafitu. Gniazdo elektrolizera obejmuje również zbiornik kąpieli 7, w swojej górnej części. Elektrolizer jest zamknięty trudnotopliwym stropem 8 i pokrywą 9. Pierwszy króciec 10, przechodzący przez pokrywę 9 i strop 8, służy do wprowadzenia przewodu próżniowego do zbiornika ściekowego 4, wewnętrznym pasażem, który zostanie opisany dalej, dla usuwania ze zbiornika ściekowego stopionego metalu. Drugi króciec 11 stanowi wlot, doprowadzający do kąpieli chlorek metalu. Trzeci króciec 12 stanowi wylot dla odprowadzania chloru.

Wewnątrz gniazda elektrolizera znajduje się większa liczba płytowych elektrod, które obejmują górną terminalną anodę 14, korzystnie znaczną liczbę dwubiegunowych elektrod 15 (pokazano 4) i dolną terminalną katodę 16, wszystkie z grafitu. Elektrody te ukazano usytuowane jedna nad drugą; korzystnie każda elektroda jest umiejscowiona poziomo w pionowym szybie. Stosować można również elektrody nachylone lub umieszczone pionowo, w układzie elektrolizera z elektrodami jedno- lub dwubiegunowymi. Na fig. 1 katoda 16 jest zamocowana na końcach ścian zbiornika ściekowego 6. Pozostałe elektrody są ułożone jedna nad drugą, z odstępami ustalonymi trudnotopliwymi przekładkami 18. Wymiary podkładek są takie, że ustalają odległość między elektrodami, np. 19,05 mm lub mniej.

W ilustrowanym wykonaniu, między przeciwnymi elektrodami znajduje się pięć przestrzeni międzyelektrodowych 19, jedna między terminalną katodą a najniższą z dwubiegunowych elektrod 15, trzy między kolejnymi parami pośrednich dwubiegunowych elektrod 15 i jedna między najwyższą spośród dwubiegunowych elektrod 15, a terminalną anodą 14. Każda z przestrzeni międzyelektrodowych jest ograniczona górną powierzchnią 20, która stanowi dół jednej elektrody (która to powierzchnia 20 spełnia rolę powierzchni anody), przeciwległy do dolnej powierzchni 21, która stanowi górę drugiej elektrody (która to powierzchnia 21 speł-

nia rolę powierzchni katody). Odstęp między powierzchniami anody i katody jest odległością anoda—katoda w nieobecności warstwy metalu o znaczącej grubości. Jeżeli na powierzchni katody obecna jest warstwa metalu, efektywny odstęp anoda—katoda jest mniejszy niż odstęp między powierzchniami grafitowych elektrod 20 i 21. Poziom kąpiel w elektrolizerze będzie się w trakcie pracy zmieniać, lecz normalnie będzie leżeć znacznie powyżej anody 14, wypełniając całość nie zajętej w inny sposób przestrzeni ogniwa poniżej tego poziomu.

W anodę 14 jest wpuszczona pewna liczba prętów kolektorowych 24, które służą jako dodatnie doprowadzenie prądu, a w katodę 16 wpuszczona jest pewna liczba prętów kolektorowych, które służą jako ujemne doprowadzenie prądu. Pręty 24 i 26 przechodzą przez ścianę elektrolizera i są odpowiednio odizolowane od stalowej obudowy 1. Między terminalną anodą 14 i terminalną katodą 16 przyłożone jest napięcie, które nadaje dwubiegunowy charakter dwubiegunowym elektrodom 15.

Jak wskazano poniżej, zbiornik ściekowy 4 jest dostosowany do przyjmowania kąpeli i stopionego metalu; ten drugi może w czasie pracy zbierać się w zbiorniku ściekowym poniżej kąpeli. Jeżeli byłoby pożądane oddzielne ogrzewanie kąpeli i metalu w zbiorniku ściekowym 4, to można tam zainstalować dodatkowy obwód grzewczy.

Pasaż zasilania kąpielą, wskazany strzałką 30, zwykle rozciąga się od górnego zbiornika 7 ku dołowi, wzdłuż prawej strony (jak pokazano na fig. 1) elektrod i do każdej z przestrzeni między elektrodowych 19. Tak więc każda z przestrzeni międzyelektrodowych jest w sposób ciągły zasilana stopioną kąpielą, która wędruje przez każdą z przestrzeni międzyelektrodowych 19 (poruszając się od prawej do lewej na fig. 1) i uchodzi z przestrzeni międzyelektrodowej 19, zawracając ku górze, jak ogólnie przedstawiono strzałkami 34 i 35.

Elektrolit stosowany do wytwarzania glinu według wynalazku obejmuje kąpiel stopionej soli, złożoną zasadniczo z chlorku glinu rozpuszczonego w jednym lub więcej halogenku, zwłaszcza chlorkach, o potencjale rozkładu wyższym od potencjału rozkładu chlorku glinu. Przy elektrolizie takiej kąpeli na powierzchniach anod powstaje chlor, a na powierzchniach katod elektrolizera glin. Metal dogodnie oddziela się przez osadzenie z lżejszej kąpeli, a chlor wznosi się i jest odprowadzany z elektrolizera. W takiej praktyce wynalazku, z powodzeniem stopioną kąpiel można utrzymywać w obiegu przez elektrolizer w rezultacie wznoszenia przez wytwarzany wewnętrznie gazowy chlor, a dla utrzymaniażądanego stężenia w kąpeli, okresowo lub w sposób ciągły wprowadza się do niej chlorek glinu.

Skład kąpeli zwykle uzupełnia się chlorkiem glinu i chlorkiem metalu alkalicznego, choć można stosować inne halogenki metali alkalicznych lub halogenki metali ziem alkalicznych. Korzystna mieszanina chlorku glinu zawiera podstawową kompozycję chlorków metali złożoną z około 50—75% wagowych chlorku sodu i 25—50% wago-

wych chlorku litu. W takiej kompozycji halogenków rozpuszcza się chlorek glinu, otrzymując kąpiel, z której w drodze elektrolizy może być wytwarzany glin; zwykle pożądana zawartość chlorku glinu w kąpeli wynosi 1,5—10% wagowych. Przykładowo, odpowiednia jest kąpiel o następującym składzie (w % wagowych): 53% NaCl, 40% LiCl, 0,5% MgCl₂, 0,5% KCl, 1% CaCl₂ i AlCl₃. W takiej kąpeli chlorki inne niż NaCl, LiCl i AlCl₃ można uważać za składniki przypadkowe lub za zanieczyszczenia. Kąpiel stosuje się w stanie stopionym, zwykle w temperaturze powyżej temperatury stopionego glinu, w zakresie 660—730°C, na ogół około 700°C.

Jak wyżej opisano, kąpiel doprowadzana ze zbiornika 7 pasażem doprowadzającym kąpiel 30 jest elektrolizowana w każdej z przestrzeni międzyelektrodowych 19, z wytworzeniem chloru w każdej przestrzeni anody 20 i glinu w każdej przestrzeni katody 21. Prąd elektryczny przyłożony między górną anodą 14 a dolną katodą 16 powoduje, że usytuowane pośrodku dwubiegunowe elektrody 15 przejawiają swój dwubiegunowy charakter i wywołują elektrolizę w każdej z międzyelektrodowych przestrzeni 19. Dogodnym zakresem gęstości prądu elektrodowego jest od około 5 do 15 amper na 6,45 cm², lecz korzystna gęstość prądu może zmieniać się od danego elektrolizera do innego, a łatwo określić ją w drodze obserwacji.

Chlor wytworzony na anodzie unosi się w kąpeli, a jego ruch przez kąpiel można wykorzystać do wywołania jej obiegu. Chlor wychodzący się wzdłuż lewej strony elektrody, patrząc na fig. 1, wywołuje efekt obiegu kąpeli, również przemiatanie kąpeli przez przestrzenie międzyelektrodowe 19. Ta czynność wymiatająca wymiata glin wytworzony na każdej z powierzchni katodowych przez i poza każdą z przestrzeni międzyelektrodowych 19, w tym samym kierunku co kąpiel, w lewą stronę patrząc na fig. 1 i umożliwia osadzenie się glinu w zbiorniku ściekowym 4.

Jak wyżej wskazano, odstęp między elektrodami i szybkość przepływu kąpeli między tymi przestrzeniami może zmieniać się dla różnych elektrolizerów i w danym elektrolizerze. Dla typu elektrolizera przedstawionego w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 755 099 zwykle znajduje się, że strefy niższe, bliższe terminalnej katody 16, wykazują mniejszą szybkość przepływu kąpeli przez przestrzenie międzyelektrodowe, podczas gdy strefy wyższe, bliższe terminalnej anody 14, mają tendencję do wykazywania wyższej szybkości przepływu kąpeli przez przestrzenie międzyelektrodowe 19.

Według wynalazku, zwilżalność danego grafitowego materiału elektrodowego łatwo oznacza się sposobem przedstawionym w nawiązaniu do fig. 2 i 3, przedstawiającym schematycznie dogodnie urządzenia do oznaczania charakterystyki zwilżalności materiałów elektrodowych. W tym typie urządzenia, w małym elektrolizerze typu laboratoryjnego 200 znajduje się anoda 314, łącznie z dwiema katodami 316. Katody 316 mogą być takie same lub różne, jeżeli pożądane jest badanie dwóch różnych próbek elektrodowych. Ponieważ interesująca po-

wierzchnia jest powierzchnią katody, ważne jest, by powierzchnia 321 katody 316 odpowiadała powierzchni katody stosowanej w elektrolizerze produkcyjnym. Oznacza to, że katoda 316 winna być wzięta z większej elektrody lub co najmniej być reprezentatywna dla materiału wziętego z większej elektrody i by jej powierzchnia 321 była reprezentatywna dla powierzchni katodowej elektrody produkcyjnej. Ważne jest również, by kąpiel 213 zawarta w elektrolizerze 200 była korzystnie zasadniczo o tym samym składzie i temperaturze, jak oczekiwane w elektrolizerze produkcyjnym, dla ograniczenia odchył od warunków elektrolizera produkcyjnego.

Odpowiednia wielkość bloków katodowych 316 ma długość około 38,1 mm, grubość 15,88 mm i szerokość 19,05 mm, a katody są oddzielone od anody 314 o odstęp „d”, który odpowiednio wynosi 14,29 mm. Powierzchnia 321 winna być równoległa przeciwległej powierzchni 315 na anodzie, którą winna być równoległa i przeciwstawna. Elektrolizer pracuje w temperaturze około 710°C, z gęstością prądu około 8 amper na 6,45 cm². Tak jak w przypadku elektrolizerów produkcyjnych, odpowiednia kąpiel zawiera 70% chlorku sodu, 30% chlorku litu, do których dodano około 7% chlorku glinu. Zawartość chlorku glinu utrzymuje się dzięki okresowemu lub ciągłemu dodawaniu chlorku glinu. Warunki operacyjne utrzymuje się w sposób ciągły przez około 5 dni, w ciągu których w sposób ciągły wytwarza się glin.

Po upływie około 5 dni z elektrolizera 200 odprowadza się całą kąpiel i wyjmuje katodę. Bada się powierzchnię katody 321, tj. najbliższe i przeciwstawne anodzie. Największą kropkę lub kropelkę glinu znaną na powierzchni katodowej 321 mierzy się jako wskaźnik zwilżalności. Jeżeli w tej próbie kropelka ta jest w swym największym wymiarze większa niż 1 mm, to przyznaje się, że powierzchnia katodowa jest zwilżana glinem w kąpeli elektrolitycznej. Jeżeli natomiast największa kropelka ma w swym największym wymiarze 1 mm lub mniej, to przyjmuje się, że powierzchnia katodowa 321 nie jest zwilżana.

Dobór elektrod katodowych odbywa się w oparciu o zwilżalność lub niezwilżalność powierzchni katodowej, łącznie z szybkością przepływu kąpeli elektrolitycznej nad powierzchnią katodową. Szybkość przepływu kąpeli łatwo można oznaczyć stosując symulowany model wodny elektrolizera, w pełnym wymiarze lub w skali zmniejszonej.

Według wynalazku, powierzchnie katodowe, które wykazują zwilżalność umiejscawia się tak, by kontaktowały się z kąpielą, przy czym szybkość przepływu kąpeli nad powierzchnią katody jest stosunkowo mała 0,46 m/s lub mniej, np. 0,09 lub 0,15—0,43 lub 0,46 m/s. Takie szybkości na ogół będą znajdowane w dolnych obszarach elektrolizera typu przedstawionego w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 755 099. Jedno z wykonania wynalazku obejmuje stosowanie elektrod stosunkowo szeroko rozstawionych w tych obszarach elektrolizera, które wykazują stosunkowo małą szybkość przepływu, zwłaszcza, gdy na powierzchni katody mogą zbierać się znaczne ilości glinu. W

tych obszarach szczelina elektrodowa, tj. odstęp między powierzchnią anody a przeciwstawną powierzchnią katody może być większy niż 12,7 mm, przykładowo 15,88—19,05 mm choć użyteczne mogą być odstęp do 25,4 mm, zwłaszcza gdy na powierzchni katody zachodzi znaczne zbieranie się stopionego glinu, jakie czasami może mieć miejsce w dolnych częściach elektrolizera przedstawionego na fig. 1 i w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 755 099, tj. w dolnych obszarach elektrolizera, bliższych terminalnej katodzie 16.

W tych obszarach elektrolizera, w których szybkość przepływu kąpeli jest stosunkowo wysoka, ponad 0,46 m/s, np. 0,49—0,91 m/s, powierzchnia katody winna być nie zwilżana glinem odkładającym się tam z kąpeli. Obszary o wysokim przepływie zazwyczaj występują w stosunkowo wysokich obszarach elektrolizera typu przedstawionego na fig. 1 i w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 755 099, tj. w obszarach bliższych terminalnej anodzie 14. W obszarach o większej szybkości przepływu kąpeli korzystną praktyką jest stosowanie elektrod o stosunkowo małym odstepie, 12,7 mm lub mniej, np. 9,53 mm.

Praktyka wynalazku obejmuje stosowanie w jednym elektrolizerze obszarów o wysokim przepływie i o niskim przepływie i wybiórcze stosowanie w tych obszarach grafitowych elektrod, w oparciu o niezwilżalność lub zwilżalność ich powierzchni katodowych. Stąd, jedno z wykonania wynalazku charakteryzuje się stosowaniem w elektrolizerze obszarów o wysokiej i o niskiej szybkości przepływu, tak, że przepływ kąpeli między anodą i katodą w jednej lub większej liczbie przestrzeni międzyelektrodowych 19 jest stosunkowo wysoki, np. powyżej 0,46 m/s. Ten sam elektrolizer obejmuje również w jednej lub większej liczbie przestrzeni międzyelektrodowych szybkość przepływu około 0,46 m/s lub mniejszą. Stosunkowo wysoka szybkość przepływu może być 1½ lub 2 lub więcej razy większa od szybkości stosunkowo niskiej. W realizacji wynalazku katody z powierzchniami niezwilżalnymi umieszcza się w obszarach o wysokim przepływie, a jedną lub więcej katod z powierzchniami zwilżalnymi w obszarach o niższym przepływie, wszystkie w tym samym elektrolizerze. W jednym elektrolizerze może być również praktykowane stosowanie większych odstępów anoda—katoda dla obszarów o niskim przepływie i mniejszych odstępów anoda—katoda w obszarach o wysokim przepływie, jak opisano powyżej.

Elektrody, również dwubiegunowe elektrody 15, wykonane są z węgla grafitowego, który może być wytworzony z koksu, pochodnego węgla lubropy naftowej. W przypadku koksu naftowego, na ogół praży się go w temperaturze około 800° do 1600°C, w celu odpędzenia lotnych zanieczyszczeń. Przy wytwarzaniu elektrody, prażony koks miesza się ze stanowiącą czynnik wiążący smołą, otrzymując mieszaninę o zawartości smoły około 10 do 30%. Mieszaninę formuje się, np. przez wytłaczanie, nadając jej odpowiednie wymiary i konfigurację elektrody lub odpowiednią do cięcia na elektrody. Uformowany człon może być pocięty na dwa lub

większą liczbę bloków elektrodowych, po czym elektrodę spieka się w temperaturze około 700°C do 1600°C, dla odpędzenia wiążącej smoly. Następnie dalszy etap zwykle obejmuje zanurzenie spieczonego bloku dla zaimpregnowania ciekłą smolą, w celu zwiększenia gęstości, po czym ponownie przeprowadza się spiekanie w temperaturze około 700°C—1600°C. Spiekanie i obróbkę smolą można powtórzyć jedno- lub wielokrotnie, w celu dalszego zwiększenia gęstości. Wreszcie węglowy materiał grafityzuje się w typowej temperaturze około 2000°—3100°C.

W wytwarzaniu grafitowych, węglowych materiałów elektrodowych, niezwilżalność powierzchni jest zwykle faworyzowana stosowaniem wyższej temperatury grafityzacji, wyższą krystalicznością struktury grafitu, wyższym ciężarem właściwym grafitu i użyciem jako materiału wyjściowego koksu igielkowego lub nieigielkowego, jako różniących się od koksu izotropowego. Natomiast charakterystyka zwilżania ogólnie jest faworyzowana niższą temperaturą grafityzacji i niższą krystalicznością oraz, w pewnym stopniu, mniejszym ciężarem właściwym oraz stosowaniem jako materiału wyjściowego koksu izotropowego.

Jak wyżej wskazano, wewnętrzna struktura wsadu wyjściowego koksu, ciężar właściwy i krystaliczność wytworzonego z niego grafitu, a zwłaszcza temperatura grafityzacji, mają wyraźny wpływ na zwilżalność lub niezwilżalność grafitu w zetknięciu z glinem w elektrolizerze z redukcją chlorków, przy czym aspekty te będą obecnie omówione szczegółowiej. Ogólnie, koks ma jedną z trzech struktur wewnętrznych: izotropową, igielkową lub nieigielkową. Struktura izotropowa charakteryzuje się, jak wskazuje nazwa, ziarnami lub komórkami nie ukierunkowanymi przestrzennie. Igielkowa, jak wskazuje nazwa, charakteryzuje się wydłużeniami, igielkowymi ziarnami lub komórkami. Nieigielkowa może być uważana za strukturę pośrednią między granicznymi, reprezentowanymi przez strukturę izotropową i igielkową. W strukturze nieigielkowej ziarna lub komórki nie są równomiernie rozmieszczone we wszystkich kierunkach, co odróżnia tę strukturę od izotropowej, lecz wyraźnie różni się od igielkowego charakteru struktury igielkowej.

Charakterystyki te są ogólnie uznawane w danej dziedzinie, a terminologia stosowana w niniejszym opisie odpowiada ogólnie przyjętej.

Znaczącym czynnikiem określającym zwilżalność lub niezwilżalność danej próbki grafitu jest, jak stwierdzono, stopień krystaliczności struktury grafitu. Kilka użytecznych wskaźników krystaliczności grafitu można uzyskać z oznaczania za pomocą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, wielkości krystalitu i odstępów międzywarstwowych próbek grafitu. Średnicę L_a i wysokość L_c krystalitu można otrzymać z pomiaru poszerzenia odpowiednich pasm dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Odstępy międzywarstwowe, d_{002} i d_{10} oraz średnica krystalitu L_a , pozostają mniej więcej takie same, pomimo znacznych zmian krystaliczności. Jednakże stopień krystaliczności dobrze koreluje z wysokością krystalitu L_c , do umożliwia uproszczone rentgenograficzne oznaczenie porównawcze krystaliczności grafitu. Korelację tę przyjmuje się za słuszną, pomimo uproszczonego oznaczenia L_c , bazującego zasadniczo na „poszerzeniu wielkości”, bez poprawki na efekty naprężeniowe lub rozkład odległości warstw. Oznacza to, że pomiaru L_c można dokonać bez dokładnego oznaczenia parametrów poszerzania przez dokładną analizę danych rentgenograficznych, która komplikuje się pewną liczbą poprawek, zwykle przyjmowanych w analizie rentgenograficznej. Dla celów wynalazku, korzystnie jest oceniać parametry poszerzania z eksperymentalnej ścieżki dyfraktometrycznej i wygładzonej krzywej przeciągniętej przez profil ścieżki. W celu oznaczenia L_c , oznacza się podstawową wartość natężenia i wykreśla linię równoległą do linii podstawowej w połowie wysokości pasma ponad linię podstawową. Dla oznaczenia wartości L_c można zastosować równanie Scherrera

$$L_c = \frac{0,089 \lambda}{B \cos \theta}$$

W równaniu tym λ , B i θ oznaczają odpowiednio długość fali promieniowania rentgenowskiego i kąt pasma (piku) w stopniach. Sposób ten jest opisany w publikacji zatytułowanej „Measurement of Interlayer Spacings and Crystal Sizes in Turbostratic Carbons”, autorzy M. A. Short i P. L. Walker Jr., Carbon, Vol. 1 (1963), str. 3—9.

Ogólnie, niższy stopień krystaliczności, odzwierciedlony niższą wartością L_c , odpowiada charakterowi zwilżalności, natomiast wyższy stopień krystaliczności, odzwierciedlony wyższą wartością L_c , odpowiadającą charakterowi niezwilżalności. Przykładowo, L_c wielkości 3500 nm lub więcej odpowiada właściwości niezwilżalności, natomiast wartość L_c powyżej 5500 nm charakterowi zwilżalności.

Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się koks izotropowy, to otrzymany grafit dla celów praktycznych, zawsze będzie wykazywać charakterystykę zwilżalności przez glin w elektrolizerze z redukcją chlorków. Węglowy materiał może być grafityzowany w prawie każdej temperaturze między 1800° a 3000°C i pomimo to wykazywać zwilżalność, mniej lub bardziej zależną od zmian ciężaru właściwego. Wartość L_c praktycznie zawsze będzie mniejsza od 3500 nm, zwykle w zakresie od poniżej 1000 do maksimum około 3000 nm.

Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się koks igielkowy, to faworyzowana jest niezwilżalność, jeżeli temperatura grafityzacji wynosi 2300°C lub więcej. Stwarza to tendencję do tworzenia L_c przekraczającego 3500 nm. Produkowany może być koks igielkowy, który wykazuje zwilżalność po grafityzacji w temperaturze powyżej 2300°C, wynikiem czego jest krystaliczność charakteryzująca się wartością L_c poniżej 3500 nm. W przypadku koksu igielkowego jako materiału wyjściowego w produkcji grafitu, ciężar właściwy końcowego grafitu może wywierać pewien wpływ na jego zwilżalność lub niezwilżalność. Ogólnie, wyższy ciężar właściwy faworyzuje niezwilżalność, niższy ciężar właściwy faworyzuje zwilżalność. Ogólnie, ciężar

właściwy można regulować impregnacją za pomocą smoły, stosowanej do wytwarzania grafitu. Powtarzanie impregnacji smołą, jedno- lub wielokrotne, zwiększa ciężar właściwy.

W przypadku koksu nieigielkowego jako materiału wyjściowego, niezwilżalność jest faworyzowana temperaturą grafityzacji 2500°C lub wyższą, co powoduje krystaliczność charakteryzującą się wartością L_c 3500 nm lub więcej. Z nieigielkowego koksu można wytwarzać grafit zwilżalny, przez grafityzację w temperaturze poniżej 2500°C, czego wynikiem jest krystaliczność charakteryzująca się wartością L_c poniżej 3500 nm. Ciężar właściwy nie jest tak ważny, jak w przypadku koksu igielkowego.

Z powyższego wyjaśnienia wynika, że temperatura grafityzacji ma istotne znaczenie w przypadku wytwarzania grafitu z koksu igielkowego i nieigielkowego. W przypadku koksu igielkowego kontrola ciężaru właściwego jest czynnikiem znaczącym, lecz w mniejszym stopniu, niż temperatura grafityzacji. Z koksu izotropowego praktycznie zawsze otrzymuje się produkt zwilżalny, niezależnie od temperatury grafityzacji. Najwyższą temperaturę, do jakiej grafit został ogrzany, łatwo można oznaczyć przez następną analizę rentgenograficzną. Jak wiadomo, dla danego typu koksu i sekwencji produkcji można wykreślić krzywą wzorcową, wiążącą parametr rentgenowski z najwyższą temperaturą. Stąd tę analizę uważa się za wiarygodnie wskazującą najwyższą temperaturę stosowaną w produkcji grafitu, tj. temperaturę grafityzacji. Znaczenie w stosowaniu grafitu zwilżalnego ma to, że może on być tańszy w produkcji niż grafit niezwilżalny, co zmniejsza koszty, jeżeli jest on odpowiednio stosowany, zgodnie z wynalazkiem.

Do tego momentu wynalazek był opisany z założeniem, że materiałem wyjściowym będzie jeden typ koksu do produkcji danej elektrody grafitowej, ponieważ jest to praktyka normalna w produkcji przemysłowej. Jednakże możliwe jest stosowanie do wytwarzania grafitowej elektrody więcej niż jednego rodzaju koksu. W takim przypadku, wyżej omówione wytyczne dotyczą przede wszystkim dominującego typu stosowanego koksu, a w następnej kolejności uwzględniają wpływ względny. W odniesieniu do wpływu względnego, to koks izotropowy ma większy wpływ niż igielkowy lub nieigielkowy, a nieigielkowy ma wpływ większy niż igielkowy. Jeżeli mieszanina typów koksu zawiera 60 lub 70% lub więcej danego typu, to ten typ dominuje. Jeżeli jednak różne typy są obecne w mniej więcej różnych ilościach, to obowiązuje wyżej podany porządek wpływu. Oczywiście, ze zmniejszeniem stopnia dominacji również zmniejsza się pewność wyniku. Stąd w praktyce wynalazku korzystne jest stosowanie jako materiału wyjściowego jednego typu koksu lub co najmniej, jeżeli stosuje się mieszaninę, korzystne jest stosowanie mieszaniny charakteryzującej się wyraźną dominacją, np. udziałem co najmniej 80%.

Przykłady I—X. Wynalazek i uzyskane w nim ulepszenia są zilustrowane przykładami prób, których wyniki zestawiono w formie tablicy. Dane z tablicy 1 i 2 przedstawiają szybkość zużycia koksu, zmieniającą się ze zwilżalnością grafitu katodowego i szybkością przepływu kąpieli, w kąpieliach zawierających około 70% NaCl i 30% LiCl, do której dodano około 7% $AlCl_3$. Zwilżalność oznaczono według opisanego testu (fig. 2, a zwłaszcza fig. 3). Kąpiele w temperaturze roboczej około 710°C elektrolizuje się z wytworzeniem glinu, a szybkość zużycia oznacza się ze zmierzonego

Tablica 1

Przykład	Grafit	Wielkość kropli (mm)	Zwilżanie	Szybkość kąpieli m/s	Szybkość zużywania mm/rok
	Koks L_c nm				
I	igielkowy 3300	2,2	zwilżalny	< 0,031	4,6
II	igielkowy 3300	2,2	zwilżalny	0,76	19,1
III	igielkowy 4300	0,8	niezwilżalny	< 0,031	6,1
IV	igielkowy 4300	0,8	niezwilżalny	0,76	7,4

Tablica 2

Przykład	Wytwarzanie grafitu			Test zwilżalności	
	Koks	Temperatura grafityzacji	L_c (nm)	Wielkość kropelki (mm)	Zwilżanie
V	igielkowy	2000°C	2000	2,0	zwilżalny
VI	igielkowy	2600°C	3600	0,1	niezwilżalny
VII	nieigielkowy	1800°C	920	9,0	zwilżalny
VIII	nieigielkowy	2800°C	3700	0,5	niezwilżalny
IX	izotropowy	1800°C	820	9,0	zwilżalny
X	izotropowy	2800°C	3000	5,0	zwilżalny

czasu, przeliczonego na zużycie roczne, otrzymując porównawczą ocenę zużycia.

Tablica 1 ilustruje wrażliwość zwilżalnego grafitu na stosunkowo wysoką szybkość przepływu (przykład II) lecz wykazuje znacznie mniejszą szybkość zużycia dla małej szybkości przepływu kąpieli, poniżej 0,031 m/s (przykład I). Podobna próba przy szybkości kąpieli 0,43 m/s dała porównawczą ocenę szybkości zużycia jedynie 3 mm rocznie, na zwilżalnej powierzchni grafitowej katody. Grafit niezwilżalny (przykład III i IV) miał w tej próbie dopuszczalną szybkość zużycia przy każdej szybkości przepływu, lecz nie tak dobrą, jak grafit zwilżalny w warunkach niskiej szybkości przepływu kąpieli.

Należy zwrócić uwagę, że jedną z korzyści stosowania elektrod zwilżalnych jest to, że produkcja ich jest tańsza, a zatem pozwalają na obniżkę kosztów, pod warunkiem, że zostaną prawidłowo zastosowane, raczej w rejonie o niższej szybkości kąpieli niż przy wyższych szybkościach kąpieli.

Tablica 2 podaje rezultaty według przykładów V—X, gdzie przy wyjściu z koksu igielkowego (przykłady V i VI) lub z koksu nieigielkowego (przykłady VII i VIII), wytworzony grafit może być według wynalazku zwilżany lub niezwilżany stopionym glinem. Przykładowo, w przykładach V i VI podwyższenie temperatury grafityzacji z 2000°C do 2600°C zmienia grafit ze zwilżalnego na niezwilżalny. Jednakże w przypadku koksu izotropowego (przykłady IX i X), grafityzacja w temperaturze 1800°C lub 2000°C daje powierzchnię zwilżalną.

Choć wynalazek został opisany w szczególnym odniesieniu do elektrolizerów typu przedstawionego na fig. 1, cechujących się poziomymi przestrzeniami międzyelektrodowymi między nimi, dla zasadniczo poziomego przepływu kąpieli przez przestrzenie międzyelektrodowe, może on być użyteczny również w elektrolizerach charakteryzujących się elektrodami niepoziomymi, jak elektrody pioniowe. W takim przypadku niezwilżalne powierzchnie katodowe winny być stosowane przy szybszym ruchu kąpieli, natomiast zwilżalne powierzchnie katodowe przy mniejszej szybkości kąpieli nad powierzchnią katody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przedłużania żywotności elektrod przy produkcji aluminium w elektrolizerze zawierającym halogenek glinu rozpuszczony w kąpieli roztopionego rozpuszczalnika o wyższym potencjale rozkładu, w którym stosowany elektrolizer zawiera wiele przestrzeni międzyelektrodowych między przeciwstawnymi powierzchniami anody i grafitowej katody, **znamienny tym**, że kąpiel przepro-

wadza się przez wiele przestrzeni międzyelektrodowych i poddaje się elektrolizie z odłożeniem roztopionego aluminium na powierzchni katody, przy czym kapiel przechodząc przez co najmniej jedną przestrzeń międzyelektrodową ze stosunkowo małą szybkością 0,46 m/s lub niższą zwilża powierzchnię grafitowej katody w przestrzeni międzyelektrodowej aluminium wytworzonym z tej kąpieli w miarę osadzania go na powierzchni katody, natomiast gdy kapiel przechodzi przez przestrzeń międzyelektrodową ze stosunkowo dużą szybkością ponad 0,46 m/s nie zwilża powierzchni grafitowej katody aluminium wytworzonym z kąpieli odkładanym na powierzchni katody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapiel przeprowadza się nad zwilżaną powierzchnią grafitowej katody z szybkością 0,46 m/s lub mniejszą, korzystnie 0,15—0,46 m/s.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapiel przechodzącą ze stosunkowo małą szybkością przeprowadza się przez przestrzeń międzyelektrodową o wielkości odstępu między przeciwstawnymi powierzchniami anody i katody powyżej 12,7 mm.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapiel przechodzącą ze stosunkowo dużą szybkością przeprowadza się przez przestrzeń międzyelektrodową o wielkości odstępu między przeciwstawnymi powierzchniami anody i katody 12,7 mm.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapiel przechodzącą ze stosunkowo małą szybkością kontaktuje się z powierzchnią grafitowej katody wytworzonej z izotropowego koksu grafityzowanego w temperaturze 1800—3000°C, bądź nieigielkowego koksu grafityzowanego w temperaturze poniżej 2500°C bądź igielkowego koksu grafityzowanego w temperaturze poniżej 2300°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapiel przechodzącą ze stosunkowo dużą szybkością kontaktuje się z powierzchnią grafitowej katody wytworzonej z nieigielkowego koksu grafityzowanego w temperaturze co najmniej 2500°C bądź igielkowego koksu grafityzowanego w temperaturze co najmniej 2300°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako halogenek stosuje się chlorek glinu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrolizer, w którym terminalna anoda usytuowana jest w górnym obszarze elektrolizera a terminalna katoda w obszarze dolnym i gdzie zasadniczo poziome elektrody dwubiegowe określają zasadniczo poziome przestrzenie międzyelektrodowe między przeciwstawnymi powierzchniami anody i katody.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że kapiel o stosunkowo małej szybkości przeprowadza się przez przestrzeń międzyelektrodową, usytuowaną w pobliżu terminalnej katody.

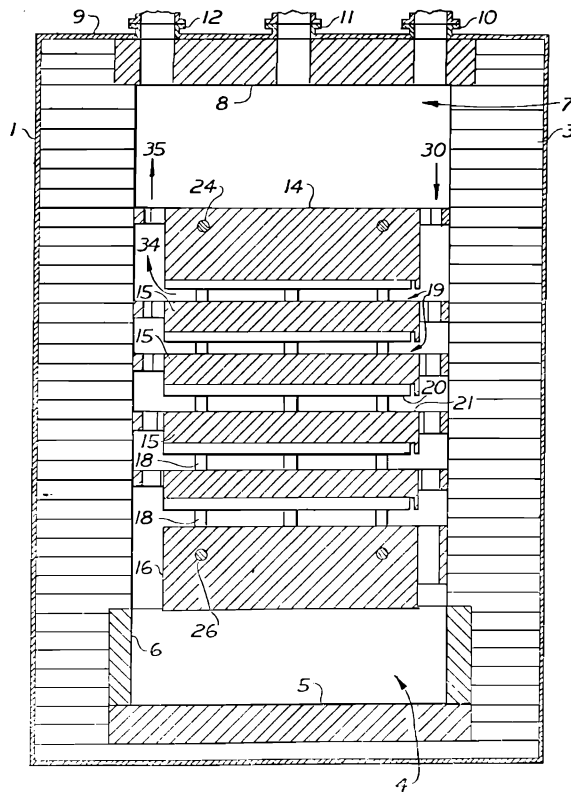


FIG 1

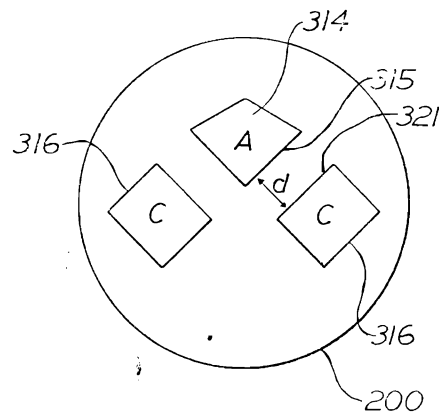


FIG. 3

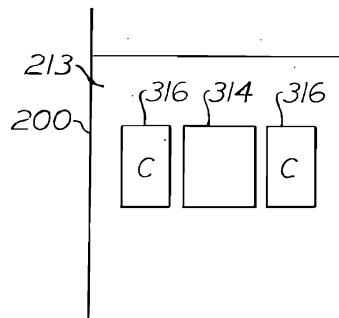


FIG. 2