

⑰



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 003 598
B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.06.84

⑤

Int. Cl.³: **C 25 C 3/06**

⑥

Anmeldenummer: **79100362.7**

⑦

Anmeldetag: **08.02.79**

⑤

Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse.

⑩

Priorität: **09.02.78 DE 2805374**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.79 Patentblatt 79/17

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.06.84 Patentblatt 84/23

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
BE IT NL

⑤

Entgegenhaltungen:
**GB - A - 1 214
GB - A - 4 087
GB - A - 511 076
GB - A - 1 177 829
US - A - 503 929
US - A - 3 798 140**

⑦

Patentinhaber: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 2468 Georg-von-Boeselager-Strasse 25,
D-5300 Bonn 1 (DE)**

⑦

Erfinder: **Wilkening, Siegfried, Dr.-Ing., Waldstrasse 17,
D-5305 Alfter-Oedekoven (DE)**

⑦

Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.,
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach 2468,
D-5300 Bonn 1 (DE)**

EP 0 003 598 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 betrifft ein Verfahren und eine Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse mit einem aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogenen bestehenden Elektrolyten, wobei als Anode ein Gemisch, enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 5 : 3 bis 3 : 1 verwendet wird.

Es sind verschiedene Verfahren zur schmelzflußelektrolytischen Gewinnung von Aluminium bekannt:

Bei einer Gruppe dieser Verfahren wird der Rohstoff in Salzschnmelzen aufgelöst. Das bekannteste Verfahren ist die Auflösung von Aluminiumoxid in einer Kryolithschmelze. In einem weiteren Verfahren wird Aluminiumchlorid in Alkalischmelzen aufgelöst. Bei einer zweiten Gruppe wird der Aluminium enthaltende Rohstoff durch die Anode zugeführt. Dabei werden bevorzugt Gemische aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff verwendet.

Laut GB-A 1 214 und US-A 503 929 ist ein beachtlicher Aluminiumchloridgehalt in der Elektrolyseschmelze vorgesehen. Nach GB-A 1 214 wird als Elektrolyt das geschmolzene Doppelchlorid $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ verwendet und die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium, 660°C , gehalten. Gemäß der GB-A 511 076 kann die Anode aus einem Gemisch aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 3 : 1 bestehen.

Ferner ist es bereits von Sainte-Claire Deville (1859) und von Louis Le Chatelier (1861) vorgeschlagen worden, bei der Aluminiumchloridelektrolyse das Aluminiumchlorid unmittelbar in der Elektrolysezelle unter Zuführung eines Gemisches aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff zu erzeugen. Dabei sollte das Gemisch als fester Anodenkörper ausgebildet und von einem irdenen Gefäß umgeben werden. Dieses hatte den Zweck, die abbröckelnden Bestandteile der Anode aufzufangen und eine Vermischung mit dem Elektrolyten zu verhindern.

In der US-PS 3 798 140 ist die Raffination zur Elektrolyse einer AlSi-Legierung unter Abscheidung des reinen Aluminiums an der Kathode beschrieben. Die Anode besteht aus einem unterhalb der Kathode angeordneten perforierten Graphitgefäß, mit dem die AlSi-Legierung in den Elektrolyten eingetaucht und die zurückbleibenden Si-Reste herausgenommen werden. Zur Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxid ist diese Anordnung nicht geeignet, da wegen der entstehenden Anodengase Aluminium an der Kathode nicht abgeschieden werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse zu entwickeln, bei dem auf die Herstellung von Aluminiumchlorid als Ausgangsmaterial verzichtet werden kann, und die erwähnten Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Erfindungsgemäß geschieht dies durch die in den Patentansprüchen angegebenen Merkma-

le.

Es wurde gefunden, daß durch Elektrolyse in einer Schmelze aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogenen mit einer Anode, die sich aus einem Gemisch enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff zusammensetzt und der das Gemisch aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff als Granulat oder stückig während der Elektrolyse durch die Anode zugeführt wird, Aluminium kathodisch mit relativ guter Stromausbeute erhalten wird, ohne daß dabei an der Anode Chlor oder Aluminiumchlorid freigesetzt werden. Für diesen Elektrolyseprozeß werden vorzugsweise Temperaturen von 680 bis 850°C angewendet. Die Salzschnmelze enthält als Hauptkomponente Natriumchlorid mit Zusätzen von Kaliumchlorid, Lithiumchlorid oder Erdalkalichloriden. Eine Zugabe von 10—40% Kryolith oder anderen Alkali-, Erdalkali- oder Leichtmetallfluoriden empfiehlt sich, um das Aluminium infolge geringerer Oberflächenspannung gegenüber der Salzschnmelze leichter zum Zusammenfließen zu veranlassen. Ferner ist es sinnvoll, die Elektrolyse mit einem kleinen AlCl_3 -Gehalt von 3—5% in der Salzschnmelze in Gang zu bringen, weil andernfalls zu Anfang eine primäre Zersetzung von Alkalichlorid erfolgt.

Als Werkstoff für die sowohl am Boden als auch an den Seiten der Elektrolysezelle angeordnete Kathode haben sich Elektrographit und Titan-diborid bewährt. Es hängt von der Konstruktion der Elektrolysezelle ab, ob die Seitenwände der Zelle beispielsweise bei der Verwendung von Bipolarelektroden teilweise mit einem keramischen, elektrisch nicht leitenden Erzeugnis wie Magnesit- oder Korundsteinen ausgekleidet werden. Ein bevorzugter Bereich für die anodische Stromdichte sind $0,2$ — 2 Ampere pro cm^2 .

Das überraschende Moment der vorliegenden Erfindung ist, daß die reduzierende Chlorierung des Aluminiumoxids in der Anode und die elektrolytische Zerlegung des gebildeten Aluminiumchlorids gleichzeitig in stöchiometrischen Verhältnissen ablaufen. Trotz recht geringen Oxidgehalts in der Elektrolytschmelze wurde auch bei einer über das Normalmaß angehobenen anodischen Stromdichte das eingangs erwähnte Phänomen des Anodeneffekts nicht beobachtet.

Im Vergleich zu den beiden bekannten Elektrolyseverfahren, der AlCl_3 -Elektrolyse und der Al_2O_3 -Elektrolyse in Kryolith, lassen sich für das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile aufzeigen: Die Handhabung und der Transport von Chlor und Aluminiumchlorid entfallen. Der Aufwand für die Apparate und Einrichtungen ist deshalb beachtlich kleiner. Chlor ist ein sehr korrosives Gas, insbesondere wenn es bei ca. 700°C in der AlCl_3 -Elektrolysezelle aufgefangen werden muß. Aluminiumchlorid ist hygroskopisch, wird durch Luftfeuchtigkeit hydrolytisch in Hydroxid und Salzsäure gespalten und beansprucht als Sublimat viel Raum. Der Umgang mit Aluminiumchlorid und Chlor erfordert geschlossene,

korrosionsbeständige Apparaturen. Daraus resultieren größere Investitions-, Betriebs- und Reparaturkosten.

Ferner befindet sich die Konzentration des als Zwischenprodukt auftretenden Aluminiumchlorids in der Salzschnmelze auf einem sehr niedrigen Niveau, so daß weder sein Dampfdruck noch seine ungünstige Beeinflussung der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze spürbar werden.

Ähnlich wie bei der Al_2O_3 -Elektrolyse in der Kryolithschmelze wird an der Anode ein Anodengas aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gebildet. Während sich aber die bekannte Al_2O_3 -Elektrolyse in Kryolith bei Badtemperaturen um 950°C abspielt, reichen für die Elektrolyse mit der Al_2O_3 -C-Anode in vorwiegend chloridischer Schmelze Arbeitstemperaturen von maximal 850°C , im Durchschnitt von 750°C aus. Die tieferen Elektrolysetemperaturen vermindern die Wärmeverluste und reduzieren den spezifischen Energieverbrauch. Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle wird rohstoffseitig nur mit der kompakten Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Anode als Elektrode versorgt, wobei sie diskontinuierlich in Blockform oder kontinuierlich in Strangform zugeführt werden kann. Im Gegensatz dazu muß man in der Elektrolyse mit der Al_2O_3 -haltigen Kryolithschmelze die Al_2O_3 -Konzentration im Elektrolysebad dadurch aufrechterhalten, daß in festgelegten Zeitabständen durch Brechen der Oberflächenkrusten Aluminiumoxid in das Schmelzebad eingetragen wird. Die Bedienung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle beschränkt sich auf das Wechseln der Anoden und das Herausaugen des abgeschiedenen Aluminiums. Die Verfahrensweise erlaubt, die Elektrolysezelle mit einem einfachen, wenig zu öffnenden Gehäuse einzukapseln.

Eine Anode aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff läßt sich zum Beispiel in der Weise herstellen, daß man feinteiliges Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid mit Elektrodenpech mischt, zu einem Körper formt und unter Luftabschluß mit langsamer Aufheizgeschwindigkeit bis etwa 1000°C brennt. Die gebrannte Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Anode weist einen spezifischen elektrischen Widerstand von etwa $1000\ \Omega\ \text{mm}^2/\text{m}$ auf. Eine Kohlenstoffanode, wie sie für die Al_2O_3 -Elektrolyse in geschmolzenem Kryolith verwendet wird, hat nur einen Widerstand von ca. $60\ \Omega\ \text{mm}^2/\text{m}$. Die Al_2O_3 -C-Anode ist deshalb für einen langen Stromweg in der Anode nicht geeignet. Um den Spannungsabfall in der Al_2O_3 -C-Anode möglichst niedrig zu halten, ist es für das erfindungsgemäße Verfahren zweckdienlich, die Al_2O_3 -C-Anode mit einem Hilfsleiter aus Elektrografit zu kombinieren. Der elektrische Widerstand der Grafit Elektroden liegt bei rd. $10\ \Omega\ \text{mm}^2/\text{m}$ und ist somit sechsmal kleiner als der einer gebrannten Kohlenstoffanode. Das Grafitmaterial kann mit Stromdichten bis zu $10\ \text{A}/\text{cm}^2$ beaufschlagt werden. Will man zumindest anodische Stromdichten von $0,6$ bis $1,0\ \text{A}/\text{cm}^2$ erzielen, wie sie in der Al_2O_3 -Elektro-

lyse mit Kohlenstoffanode und Kryolithschmelze üblich sind, so genügt es, daß für den Elektrografit ein leitender Querschnitt von etwa einem Fünftel des Querschnitts der Al_2O_3 -C-Anode vorgesehen wird. Die Verbundanode aus dem Al_2O_3 -C-Körper und dem Grafitmaterial kann dann ähnlich wie eine vorgebrannte Kohlenstoffanode belastet werden, ohne eine Überhitzung oder einen ungünstigen Energieverbrauch befürchten zu müssen. Der gut leitende Grafitwerkstoff wird dem Al_2O_3 -C-Körper hauptsächlich parallel geschaltet. Das kann z. B. in der Art geschehen, daß sich der Grafit in Stab- oder Plattenform im Kern des Al_2O_3 -C-Körpers befindet oder den Al_2O_3 -C-Körper außen umfaßt.

Es hat sich nun überraschenderweise herausgestellt, daß der Hilfsleiter als Elektrografit neben der Al_2O_3 -C-Masse in der Elektrolysezelle nicht verbraucht wird. Der Elektrografit kann deshalb als Trägermaterial für die Al_2O_3 -C-Masse wiederverwendet werden.

Zur Fertigung eines elektrisch leitenden, festen Formkörpers aus Aluminiumoxid und Pech gehört das Brennen in Tiefkammer-Ringöfen, eine Verfahrensstufe mit unbefriedigender Raum-Zeit-Ausbeute. Dieser Produktionsgang ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vermeidbar, wenn man aus dem Aluminiumoxid und geeigneten Teeren oder Pechen eine selbstbakkende Söderbergmasse herstellt. Dabei ist es zweckmäßig, das leitfähige Hilfsmaterial aus Grafitelementen entweder in die Al_2O_3 -Pech-Masse einzubetten oder dieselbe damit zu umgeben. Schreitet der Verbrauch der Anode in der Elektrolysezelle fort, gelangt die Al_2O_3 -Pech-Masse in zunehmend heißere Temperaturzonen, wird allmählich verkocht und mit den Grafitformteilen elektrisch und mechanisch verbunden. Die zur Anode führenden metallischen Stromleiter werden aus Gründen eines niedrigen Kontakt- oder Übergangswiderstandes an die Grafitelemente angeschlossen. Die metallenen Kontaktstücke und deren Halterungen sind so konstruiert, daß sie kontinuierlich und automatisch versetzbar sind.

In einer Söderbergmasse aus Aluminiumoxid und Pech ist es auch möglich, anstelle von Elektrografit als Hilfsleiter Aluminium zu verwenden. Zwar schmilzt das Aluminium schon ca. 100°C unterhalb der Elektrolysetemperatur bei rd. 650°C ab, aber zwischen 550 und 650°C ist ein Stromübergang vom Aluminium zur Al_2O_3 -C-Masse möglich.

Die in und an der Anode freiwerdenden Gase werden durch Kapselung der Elektrolysezelle vollständig erfaßt, abgesaugt und einer Abgasreinigungsanlage zugeführt. Die nicht ganz vermeidbaren Chlor- und Salzverluste des Schmelzflußelektrolyten werden dadurch ausgeglichen, daß ein anderswo erschmolzenes Salzgemisch aus Aluminiumchlorid und den entsprechenden Salzkomponenten des eingesetzten Elektrolyten der Zelle nach Bedarf ergänzt wird.

Nachdem die Grundzüge des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt wurden, sollen

drei nach diesem Prinzip arbeitende Elektrolyse-einheiten beschrieben werden.

Die üblicherweise für die Kathode verwendeten Werkstoffe sind Kohlenstoff, Elektrografit, Titanborid, Zirkoniumborid oder Gemische derselben.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, eine Anode zu verwenden, bei der die Masse aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff nicht mechanisch fest mit dem Anodenteil aus Grafit verbunden ist. Es genügt, wenn die Al_2O_3 -C-Masse mit dem elektrisch gut leitenden Werkstoff Grafit in elektrischem Kontakt steht. Eine praktische Verwirklichung dieses Prinzips ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Fig. 1 zeigt einen Vertikalschnitt durch eine Elektrolysezelle einfacher Ausführung mit nur einer senkrecht eingehängten Kathodenplatte und zwei gegenüberliegenden Anoden. In der Mitte der Elektrolysezelle ist die Kathode 1 aus Grafit mit dem metallischen Stromleiter 2 angeordnet. Die Anode setzt sich aus drei Grundelementen zusammen. Der erste Bestandteil der Anode ist eine Grafitplatte 4 mit dem Gewindebolzen 5, über den der Elektrolysestrom zugeführt wird. Vor der Grafitplatte 4 befindet sich die Al_2O_3 -C-Masse 3 in stückiger Form. Die Al_2O_3 -C-Masse wird als Briketts, Pellets, Tabletten oder als sonstiges Granulat chargiert und von einer Platte 6 gehalten. Sie besteht in diesem Beispiel aus Grafit und ist mit Horizontalschlitzen versehen. Aber auch andere Werkstoffe, insbesondere Sinterkorund, Zirkoniumoxid und Sintermagnesia sind für die Fertigung der Platte 6 geeignet. Die Platte 6 verkörpert eine Art Diaphragma und hat die Aufgabe zu erfüllen, daß einerseits keine Teilchen der Al_2O_3 -C-Masse aus dem Anodenraum zur Kathode 1 gelangen und andererseits ein ausreichend freier Durchgang für die Elektrolytschmelze 7, die den Elektrolyseraum zwischen Kathode und Anode ausfüllt, vorhanden ist. Deshalb muß die Platte 6 entweder ein offenes Porensystem oder zweckentsprechende Löcher oder Kanäle enthalten. An der Kathode 1 wird das Aluminium flüssig abgeschieden. Es tropft von ihr ab und sammelt sich am Boden der Elektrolysezelle zu dem Bad 8.

Die Anode aus den Bestandteilen 3, 4 und 6 sowie der übrige Elektrolyseraum sind eingefaßt in ein korrosionsbeständiges, elektrisch nicht leitendes Mauerwerk 9. Der Wärmeschutz der Elektrolysezelle wird durch die feuerfeste Isolierung 10 gewährleistet.

Die Chargierung der stückigen Al_2O_3 -C-Masse kann dem Verbrauch der Elektrolysezelle angepaßt, satzweise oder vollkontinuierlich über einen Trichter erfolgen. Die dreiteilige Anode nach Fig. 1 läßt sich mit plattenförmigen Grafitkathoden, die parallel geschaltet sind, oder in Elektrolyse Batterien mit Bipolarelektroden als Verbundanode in mehrzellige Elektrolyseaggregate einbauen.

Ein Verfahrensschema zur Herstellung des stückigen Aufgabegutes als Al_2O_3 und Kohlenstoff ist in Fig. 2 dargestellt. Die einzelnen Ver-

fahrensschritte sind als Beispiele zu betrachten und durch ähnliche Verfahrenseinheiten ersetzbar. So kann beispielsweise der Kammer-schachtofen durch einen Tunnelofen ersetzt werden. Vergleicht man das Fließbild mit den Vorbereitungsgängen der Roh- und Hilfsstoffe der beiden eingangs erwähnten bekannten Elektrolyseprozesse, so weist das erfindungsgemäße Verfahren bedeutende apparative und energiesparende Vorteile auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse in einem aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogeniden bestehenden Elektrolyten, wobei als Anode ein Gemisch, enthaltend Aluminiumoxid und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 3 : 1 verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff als Granulat oder stückig während der Elektrolyse kontinuierlich durch die Anode zugeführt wird und mit einem elektrisch leitenden Anodenteil aus Grafit in elektrischem Kontakt steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Reaktion bei Temperaturen von 680—850° C durchgeführt wird.

3. Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anode in Form eines Behälters ausgebildet ist, der ein stückiges Gemisch enthält und einen elektrisch leitenden Teil aus Grafit enthält, durch den der Strom zugeführt wird, und daß die Wand des Behälters zur Kathode hin eine perforierte Abschirmung (66) aufweist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschirmung (66) aus Grafit, Sinterkorund, Zirkoniumoxid und Sintermagnesia besteht.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter, in dem das stückige Gemisch aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff enthalten ist, in einer mehrkammerigen Elektrolysezelle oder als Bipolarelektrode in einem mehrzelligen Elektrolyseaggregat angeordnet ist.

Claims

1. A process for producing aluminum by molten salt electrolysis which comprises an electrolyte melt of alkali and/or alkaline earth halides, using an anode consisting of a mixture of aluminum oxide and a carbonaceous material, wherein the ratio by weight of said aluminum oxide to said carbonaceous material is between 5 to 3 : 1, and said mixture is continuously supplied during electrolysis as a granular material or in lumps through the anode, and said granular material

being in electrical contact with an electrically conductive anode portion made of graphite.

2. A process according to claim 1, wherein the electrolytical reaction is conducted at temperatures between 680 and 850° C.

3. An electrolytic cell for producing aluminum by electrolysis of a molten salt bath according to claim 1, which consists of an anode in the form of a container, containing a granular material and an electrically conductive anode portion being in electrical contact with said granular material and wherein said anode construction includes a perforated wall (66) directed to the cathode.

4. An electrolytic cell according to claim 3, in which the perforated wall (66) consists of graphite, sintered silicon, carbide, zirconium or sintered magnesia.

5. An electrolytic cell according to one of the preceding claims, wherein the container containing the granular mixture of aluminum oxide and carbonaceous material is arranged in a multi-chamber electrolytic cell or constitutes a bipolar electrode in a multi-cell electrolysis unit.

Revendications

1. Procédé pour l'obtention de l'aluminium par électrolyse en bain fondu dans un électrolyte à base d'halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux, le dit procédé utilisant comme anode un mélange contenant de l'aluminium et du carbone dans un rapport en poids de 5 à 3 : 1, le dit mélange étant chargé en continue comme de granules ou de morceaux durant l'électrolyse et se trouvant en contact électrique avec une partie d'anode en graphite conduisant l'électricité.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction électrolytique est conduite sous de températures de 680 à 850° C.

3. Cellule d'électrolyse pour l'obtention de l'aluminium par électrolyse en bain fondu par le procédé selon la revendication 1 avec une anode présentant la forme d'un récipient qui contient un mélange en morceaux et une partie d'anode en graphite conduisant l'électricité, caractérisée en ce que la paroi du récipient dirigée vers la cathode porte un écran perforé (66).

4. Cellule d'électrolyse selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'écran (66) consiste en graphite, corindon fritté, oxyde de zirconium ou magnésie frittée.

5. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le récipient qui contient le mélange en morceaux d'alumine et de carbone est placé dans une cellule d'électrolyse à plusieurs chambres ou comme électrode bipolaire dans un appareil d'électrolyse à plusieurs cellules.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

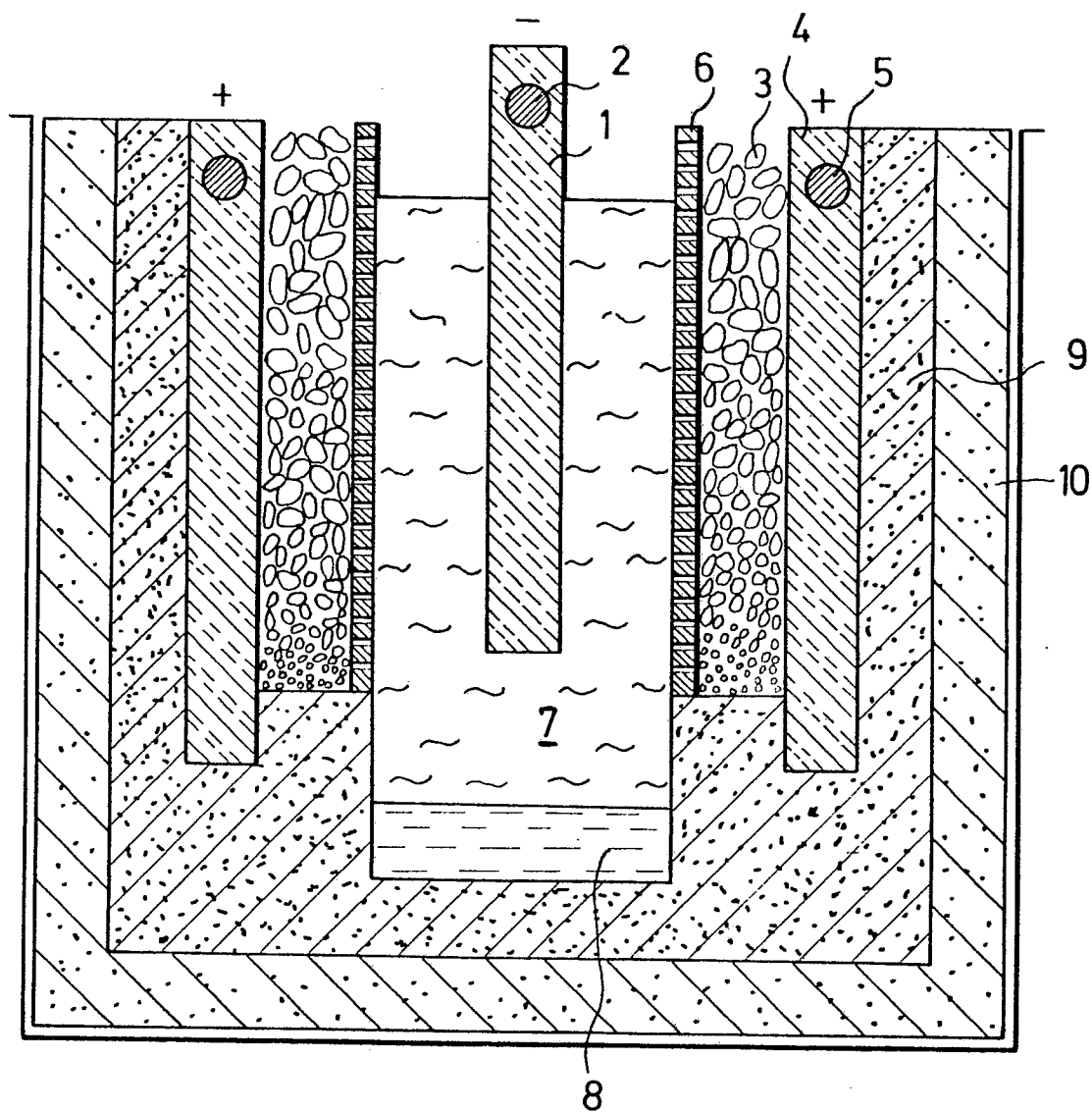
50

55

60

65

Fig.1



Verfahrensschema zur Aluminiumgewinnung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

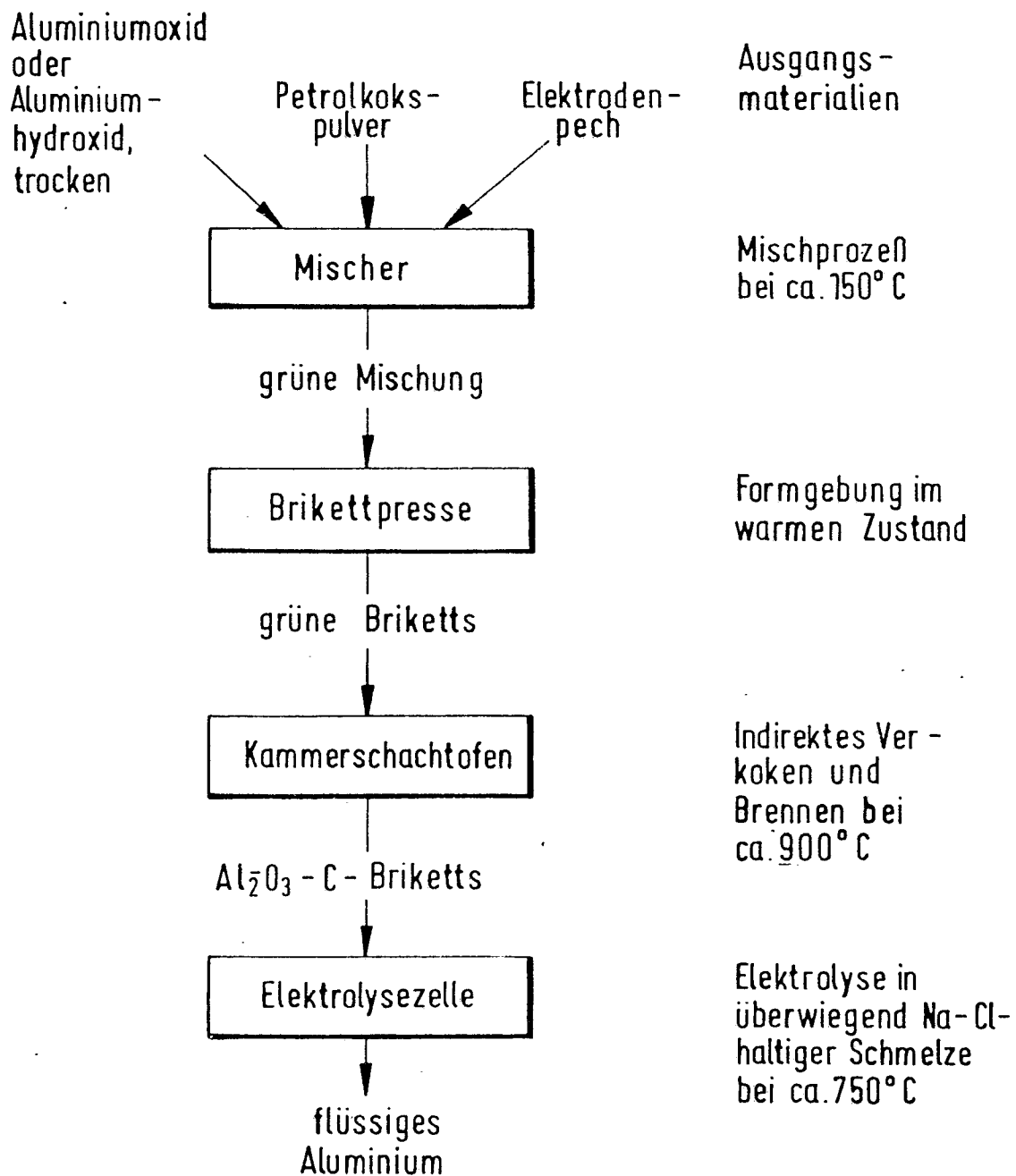


Fig. 2