



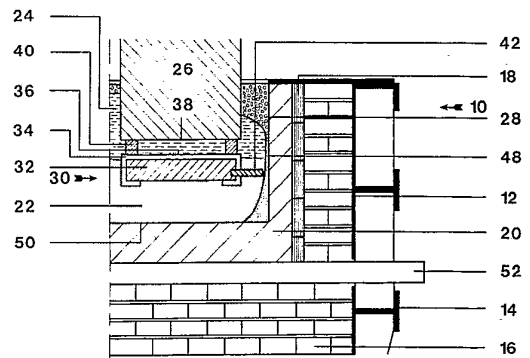
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 4202/82</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 09.07.1982</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.10.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Schweizerische Aluminium AG, Chippis, Zustelladresse:, Neuhausen am Rheinfall</p> <p>⑦② Erfinder: Pawlek, Rudolf, Sierre Meier, Hans-Anton, Sierre</p>
---	---

⑤④ Festkörperkathode in einer Schmelzflusselektrolysezelle.

⑤⑦ Die auswechselbare Festkörperkathode ist gekennzeichnet durch eine mittlere Dichte, die unter derjenigen des schmelzflüssigen Aluminiums (22) liegt, so dass die Festkörperkathode (30) schwimmend in den Elektrolyten (24) hineinragt, mindestens drei vertikal angeordnete, elektrisch isolierende Abstandshalter (40), die auf der Arbeitsfläche (36) der Festkörperkathode (30) befestigt sind und durch deren Auftrieb auf der Arbeitsfläche (38) der korrespondierenden Anode (26) aufliegen, und die schwimmende Festkörperanode (30) seitlich stabilisierende Positionierungsvorrichtungen (42).



PATENTANSPRÜCHE

1. Auswechselbare Festkörperkathode in einer Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium, wobei mindestens die Arbeitsfläche aus einem benetzbaren Material besteht, gekennzeichnet durch eine mittlere Dichte, die unter derjenigen des schmelzflüssigen Aluminiums (22) liegt, so dass die Festkörperkathode (30) schwimmend in den Elektrolyten (24) hineinragt, mindestens drei vertikal angeordnete, elektrisch isolierende Abstandshalter (40), die auf der Arbeitsfläche (36) der Festkörperkathode (30) befestigt sind und durch deren Auftrieb auf der Arbeitsfläche (38) der korrespondierenden Anode (26) aufliegen, und die schwimmende Festkörperkathode (30) seitlich stabilisierenden Positionierungsvorrichtungen (42).

2. Festkörperkathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihre mittlere Dichte unter derjenigen des Elektrolyten (24) liegt.

3. Festkörperkathode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem geschäumten, gegen den Elektrolyten (24) und das schmelzflüssige Aluminium (22) resistenten Tragkörper (32), vorzugsweise aus Kohleschaum, und einem mindestens im Bereich der Arbeitsfläche aufgebrachtem Überzug (34) aus Titandiborid, Titancarbid oder pyrolytischem Graphit besteht.

4. Festkörperkathode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem geschäumten, gegen den Elektrolyten (24) und das schmelzflüssige Aluminium resistenten Tragkörper (32), vorzugsweise aus Kohleschaum, und einer mindestens im Bereich der Arbeitsfläche aufgebracht offenenporigen, mit an Übergangsmetall/en gesättigtem Aluminium imprägnierten bzw. durchtränkten Struktur, welche aus Aluminidvorräten kontinuierlich speisbar ist, besteht.

5. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass deren obere, der Anode zugewandte Seite von beidseitig offenen Rinnen (44) durchzogen ist.

6. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie von vertikalen Löchern (46) durchgriffen ist.

7. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ihre auf der Arbeitsfläche (36) befestigte, die Interpolardistanz bestimmende Abstandshalter (40) als Zylinder, Würfel, Quader, Kegel- oder Pyramidenstümpfe ausgebildet sind.

8. Festkörperkathode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abstandshalter (40) 2-4 cm hoch sind und eine obere Begrenzungsfläche von etwa 1 cm² haben.

9. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Positionierungsvorrichtungen (42) als vertikale oder horizontale Stäbe bzw. Platten ausgebildet und für den Eingriff mit den Seitenflächen der entsprechenden Anode (26) oder dem Wannensbord (48) dimensioniert sind.

10. Festkörperkathode nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Abstandshalter (40) und Positionierungsvorrichtungen (42) aus Bornitrid, Borcarbonitrid oder Aluminidnitrid bestehen und mittels Einschrauben, Einstecken und/oder Kleben auf der Festkörperkathode befestigt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine auswechselbare Festkörperkathode in einer Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium, wobei mindestens die Arbeitsfläche aus einem benetzbaren Material besteht.

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. Am Anodenbalken befestigte, bei konventionellen Verfahren aus amorphem Kohlenstoff bestehende Anoden tauchen von oben in den Elektrolyten ein. An den Kohlenanoden entsteht durch die elektrolytische Zersetzung des Aluminiumoxids Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO₂ und CO verbindet.

Die Schmelzflusselektrolyse von Aluminium findet im allgemeinen in einem Temperaturbereich von etwa 940 bis 970°C statt. Im Laufe der Elektrolyse verarmt der Elektrolyt an Aluminiumoxid. Bei einer unteren Konzentration von etwa 1-2 Gew.-% Aluminiumoxid im Elektrolyten kommt es zum Anodeneffekt, der sich in einer Spannungserhöhung von beispielsweise 4-5 V auf 30 V und darüber auswirkt.

Spätestens dann muss die Aluminiumoxidkonzentration durch Zugabe von neuem Aluminiumoxid (Tonerde) angehoben werden. Bei modernen Elektrolysezellen erfolgt die Tonerdezugabe in kurzen Zeitabständen durch mindestens eine punktförmige Öffnung, die mittels eines Meissels ständig offen gehalten wird.

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

Bei benetzbaren Kathoden kann die übliche Interpolardistanz von ca. 5 cm soweit herabgesetzt werden, als es die üblichen Parameter, beispielsweise die Zirkulation des Elektrolyten im Interpolarspalt, das Entweichen der Anodengase ohne Reoxidation von Aluminium und das Aufrechterhalten der Elektrolysetemperatur, erlauben. Die reduzierte Interpolardistanz bewirkt einen in bedeutendem Masse herabgesetzten Energieverbrauch.

Die DE-OS 28 38 965 offenbart Festkörperkathoden aus einzeln auswechselbaren Elementen mit je wenigstens einer Stromführung. In einer Weiterentwicklung nach der DE-OS 30 24 172 werden die auswechselbaren Elemente aus zwei mechanisch starr miteinander verbundenen, gegen Wärmeshocks widerstandsfähigen Teilen — einem vom schmelzflüssigen Elektrolyten in das abgeschiedene Aluminium hineinragenden oberen und einem ausschliesslich im flüssigen Aluminium angeordneten Teil — aus verschiedenen Materialien hergestellt. Der obere Teil besteht, mindestens im Bereich der Oberfläche, aus mit Aluminium benetzbarem Material, während der untere Teil bzw. dessen Beschichtung aus einem gegen das schmelzflüssige Aluminium beständigen Isolatormaterial besteht.

In der DE-OS 31 42 686 wird eine benetzbare, in einer Schmelzflusselektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium einsetzbare Festkörperkathode mit einem Aluminid von wenigstens einem Übergangsmetall der Gruppen IV A, V A und VI A des periodischen Systems der Elemente beschrieben. Diese Festkörperkathode besteht im wesentlichen aus einem Tragkörper und einer mindestens im Bereich der Arbeitsfläche befindlichen offenenporigen, mit an Übergangsmetall/en gesättigtem Aluminium imprägnierten bzw. durchtränkten Struktur. Diese Struktur ist aus Aluminidvorräten kontinuierlich speisbar. Als besonders vorteilhafte offenenporige Struktur hat sich ein wenige Millimeter dicker Filz aus beschichteten Kohlenstoffasern erwiesen. Nach einer besonderen Ausführungsform kann die Dichte der Festkörper-

perkathoden zwischen derjenigen des schmelzflüssigen Aluminiums und des Elektrolyten liegen und dadurch bewirken, dass die Festkörperkathoden im Schmelzfluss schwimmen.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, bei auswechselbaren Festkörperkathoden die Anzahl der beim Anodenhandling verhältnismässig häufig auftretenden Defekte zu vermindern, wobei weder die Stabilisierung der Festkörperkathode auf einfache Art noch die reduzierte Interpolardistanz beeinträchtigt werden sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch eine auswechselbare Festkörperkathode mit einer mittleren Dichte, die unter derjenigen des schmelzflüssigen Aluminiums liegt, so dass die Festkörperkathode schwimmend in den Elektrolyten hineinragt, mindestens drei vertikal angeordnete, elektrisch isolierende Abstandshalter, die auf der Arbeitsfläche der Festkörperkathode befestigt sind und durch deren Auftrieb auf der Arbeitsfläche der korrespondierenden Anode aufliegen, und die schwimmende Festkörperkathode seitlich stabilisierende Positionierungsvorrichtungen.

Als Arbeitsfläche einer Kathode wird diejenige Fläche bezeichnet, welche in Richtung zur Anode weist und vom elektrischen Gleichstrom durchflossen wird. Auf dieser Arbeitsfläche werden die Aluminiumionen zu elementarem Aluminium reduziert. Die Arbeitsflächen der Kathoden können deshalb zweckmässig geneigt sein, damit das abgeschiedene Aluminium, welches auf der benutzbaren Kathode einen Film bildet, abfliessen kann.

Die Arbeitsflächen der korrespondierenden Anoden, welche z.B. aus brennbarem Kohlenstoff oder unbrennbarer Oxidkeramik bestehen können, sind ggf. entsprechende geneigt. Hier wirkt sich eine gegen die Aussenseite ansteigende Neigung vorteilhaft aus: der entstehende Sauerstoff bzw. das CO_2 kann besser aus dem schmelzflüssigen Elektrolyten entweichen.

Wird bei schwimmenden Festkörperkathoden durch eine Fehlmanipulation eine Anode gegen eine Kathode gedrückt, so kann diese ausweichen und erleidet keinerlei Beschädigung.

Die mittlere Dichte der gesamten Festkörperkathode liegt vorzugsweise nicht nur unter derjenigen des schmelzflüssigen Aluminiums, sondern auch unter derjenigen des Elektrolyten. Die Dichte des schmelzflüssigen Aluminiums liegt etwa bei $2,3 \text{ g/cm}^3$, diejenige des Elektrolyten bei ungefähr $2,1 \text{ g/cm}^3$. Damit ist gewährleistet, dass die Auflageflächen der Abstandshalter der schwimmenden Festkörperkathode mit ausreichendem Druck auf der Arbeitsfläche der korrespondierenden Anode aufliegen.

Zur Erreichung der erforderlichen niedrigen Dichte wird ein geschäumtes, formstabiles Material als Tragkörper eingesetzt. Mindestens im Bereich der Arbeitsfläche muss ein Überzug aus einem von flüssigem Aluminium benetzbar Material aufgebracht sein. Aus der bekannten Gruppe von durch Aluminium benetzbar Materialien wird bevorzugt Titandiborid, Titancarbid oder pyrolytischer Graphit eingesetzt. Die Titandiboridschichten werden beispielsweise mittels CVD (chemical vapor deposition) hergestellt. Der geschäumte formstabile Tragkörper besteht vorzugsweise aus Kohleschaum.

Die Dichte des Tragkörpers kann jedoch auch herabgesetzt werden, indem ein aus nicht geschäumtem Material bestehender Formkörper durch die Ausbildung von entsprechend dimensionierten Hohlräumen auf die entsprechende Dichte gebracht wird.

Der geschäumte, gegen den Elektrolyten und das schmelzflüssige Aluminium resistente Tragkörper kann an Stelle eines kompakten Überzugs mindestens im Bereich der Arbeitsfläche mit einer offenporigen Struktur versehen sein, die mit an Übergangsmetall/en gesättigtem Alumi-

nium imprägniert bzw. durchtränkt ist. Diese Struktur ist aus Aluminiumvorräten kontinuierlich speisbar.

Der Abfluss des bei der Elektrolyse abgeschiedenen flüssigen Aluminiums kann kanalisiert werden, indem die der Anode zugewandte Seite der schwimmenden Festkörperkathode von Rinnen durchzogen ist, die beidseitig offene Stirnseiten haben. Die Querschnittsform dieser Rinnen ist beliebig, aus fabrikationstechnischen Gründen jedoch bevorzugt halbkreisförmig, trapezförmig oder rechteckig.

Weiter kann die Festkörperkathode von vertikalen Löchern durchgriffen sein, welche ebenfalls dem bessern Abfluss des abgeschiedenen Metalls bzw. der besseren Zirkulation des Elektrolyten dienen.

In ihren horizontalen Dimensionen entsprechen die Festkörperkathoden in der Regel den entsprechenden Anodenabmessungen. Durch die Ausbildung von Positionierungsvorrichtungen werden sie in optimaler seitlicher Lage gehalten, damit sie vom zirkulierenden Schmelzfluss nicht verschoben werden können. Die Positionierungsvorrichtungen können als vertikale Elemente ausgebildet sein, welche mit etwas Spiel an den Seitenflächen der Anoden emporragen. Horizontale Elemente können mit Spiel in Richtung des Wannensbords weisen. Diese zweite Variante ist jedoch angesichts des oft beträchtlich wachsenden bzw. schrumpfenden Wannensbords weniger günstig, es muss mehr Spiel vorgesehen sein. Zwischen den einzelnen Kathodenelementen sind Positionierungsvorrichtungen meist überflüssig.

Die Positionierungsvorrichtungen sind zweckmässig in Form von Stäben oder Platten ausgebildet, wobei insbesondere die letzteren Löcher, Schlitze oder dgl. aufweisen, damit die Zirkulation des Schmelzflusses nicht behindert wird.

Die Abstandshalter zwischen Festkörperkathode und Anode, welche die Interpolardistanz bestimmen, können im Prinzip jede geometrische Form annehmen. Zweckmässig sind sie jedoch als Zylinder, Würfel, Quader, Kegel- oder Pyramidenstümpfe ausgebildet.

Die Abstandshalter sind vorzugsweise 2-4 cm hoch und haben eine obere Begrenzungsfläche von etwa 1 cm^2 . Diese obere Begrenzungsfläche der Abstandshalter sollte — bei genügender Stabilität — möglichst klein sein, weil die Arbeitsfläche der Anode um diese Begrenzungsflächen vermindert wird. Dies wirkt sich insbesondere beim Einsatz von Kohlenstoffanoden aus, indem an dieser Stelle die Anode nicht abbrennt. Die gebildeten Zapfen brechen jedoch verhältnismässig rasch ab, der Zellengang wird nicht gestört. Über die ganze Elektrolysezelle stellt sich eine konstante mittlere Interpolardistanz ein. Beim Einsatz von unbrennbaren Anoden stellt sich dieses Problem der Zapfenbildung nicht.

Sowohl Abstandshalter als auch Positionierungsvorrichtungen bestehen mindestens teilweise, bevorzugt jedoch vollständig, aus Isolatormaterial. Im praktischen Einsatz haben sich beispielsweise Bornitrid, Borcarbonitrid und Aluminiumnitrid bewährt. Diese Materialien sind nicht nur elektrisch isolierend, sie weisen auch eine hinreichende mechanische Festigkeit auf.

Die Befestigung von Abstandshaltern und Positionierungsvorrichtungen auf der Festkörperkathode kann durch Einschrauben, Einstecken und/oder Kleben mittels einer bekannten Klebemasse erfolgen.

Bestehen die Abstandshalter beispielsweise aus Kohlenstoff, so muss deren obere Begrenzungsfläche aus einem Isolatormaterial bestehen, wobei die Beschichtung mittels Plasmaspritzen oder CVD erfolgen kann.

Falls mit zunehmendem Zellenalter der Spannungsabfall im Boden der Kohlenstoffauskleidung und der Übergangswiderstand vom Kohlenstoff zu den Eisenbarren grösser wird, können die infolge der festen Interpolardistanz

auf tretenden Probleme gelöst werden, indem die Wärme-
produktion durch den Einsatz von kürzeren Abstandshal-
tern vermindert, oder die thermische Isolation mit bekannten
Mitteln variabel ausgestaltet ist. Die wegen des erhöhten
Zellenwiderstands produzierte Mehrwärme kann beispiels-
weise mit Wärmerohren oder dgl. abgeführt werden.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher
erläutert. Die vertikalen Teilschnitte von Elektrolysezellen
in deren Querrichtung zeigen:

Fig. 1 eine Festkörperkathode mit seitlichen Positionie-
rungsvorrichtungen und zylinderförmigen Abstandshaltern,

Fig. 2 eine Festkörperkathode mit vertikalen Positionie-
rungsvorrichtungen und kegelstumpfförmigen Abstandshal-
tern

Fig. 3 eine Festkörperkathode mit vertikalen Positionie-
rungsvorrichtungen und pyramidenstumpfförmigen Ab-
standshaltern.

Die Elektrolysezellen 10 der Fig. 1 bis 3 werden von
einer äusseren Stahlwanne 12, welche Verstärkungsprofile
14 aufweist, gestützt bzw. getragen. Darin eingebettet ist
eine Isolierschicht aus Isoliersteinen 16, die seitliche Isola-
tion wird auf der Innenseite durch Schamottensteine 18 ab-
geschlossen. Die innere Kohlenstoffauskleidung 20 mit
einem Wannensbord 48 und einem Boden 50 bildet einen
Trog für das schmelzflüssige Aluminium 22 und den Elek-
trolyten 24. Im Boden 50 sind die Kathodenbarren 52 elek-
trisch leitend eingebettet. Von oben tauchen Anoden 26,
welche von nicht dargestellten Anodenstangen getragen
werden, in den Elektrolyten 24. Der oberste Bereich des
Elektrolyten ist zu einer festen Kruste 28 erstarrt. Die als
Isolationsschicht auf der Zelle liegende Tonerdeschicht ist
einfachheitshalber nicht dargestellt.

Die Ausführungsform nach Fig. 1 zeigt eine Festkör-
perkathode 30, die aus einem porösen Tragkörper 32 und
einem von Aluminium benetzbaren Überzug 34 besteht.

Die Arbeitsfläche 36 der Festkörperkathode aus von Alumi-
nium benetzbaren Material entspricht in ihrer horizonta-
len Ausdehnung etwa der Arbeitsfläche 38 der Anode 26.
Die auf die Arbeitsfläche 36 der Festkörperkathode 30 ge-
klebten Abstandshalter 40 sind zylinderförmig ausgebildet,
die seitlich eingesteckten und verklebten Positionierungs-
vorrichtungen 42 stabförmig.

Die Festkörperkathode 30 von Fig. 2 hat eine grössere
horizontale Ausdehnung als der horizontale Querschnitt der
entsprechenden Anode 26. Auf die Arbeitsfläche 36 der
Festkörperkathode 30 sind kegelstumpfförmige Abstandshal-
ter 40 geklebt. Die plattenförmigen Positionshalter 42 sind
in entsprechende Öffnungen der Festkörperkathode gesteckt.
Im oberen Teil der Festkörperkathode 30 sind sich bis zu
den Seitenflächen erstreckende, im oberen Bereich seitlich
offene Rinnen 44 vorgesehen, welche mit dem benetzbaren
Überzug 34 versehen sind und abgeschiedenes Aluminium
aufnehmen können.

In der Ausführungsform nach Fig. 3 ist die Festkörper-
kathode 30 in ihrer horizontalen Ausdehnung ebenfalls grö-
sser als die entsprechende Ausdehnung der Anode 26. Pyra-
midenstumpfförmige Abstandshalter 40 und stabförmig
ausgebildete Positionierungsvorrichtungen 42 sind mit einer
Klebmasse auf die Arbeitsfläche 36 der Festkörperkatho-
de 30 geklebt.

Die Festkörperkathode 30 wird von kreisrunden Löchern
46 durchgriffen, wobei deren Mantelflächen mit dem be-
netzbaren Überzug 34 versehen sind. In den Löchern 46
sammelt sich auf der Höhe des Metallspiegels das katho-
disch abgeschiedene Aluminium.

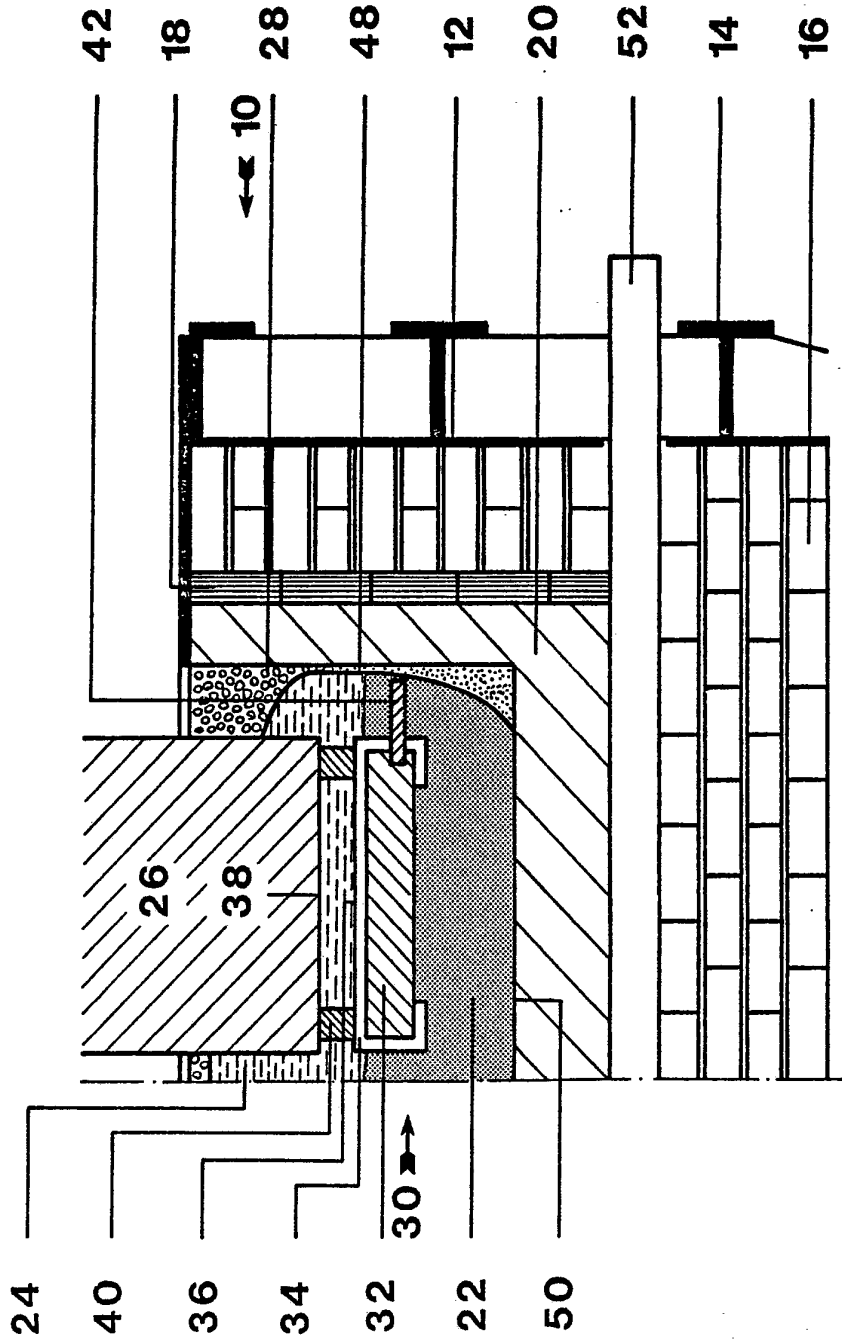


Fig. 1

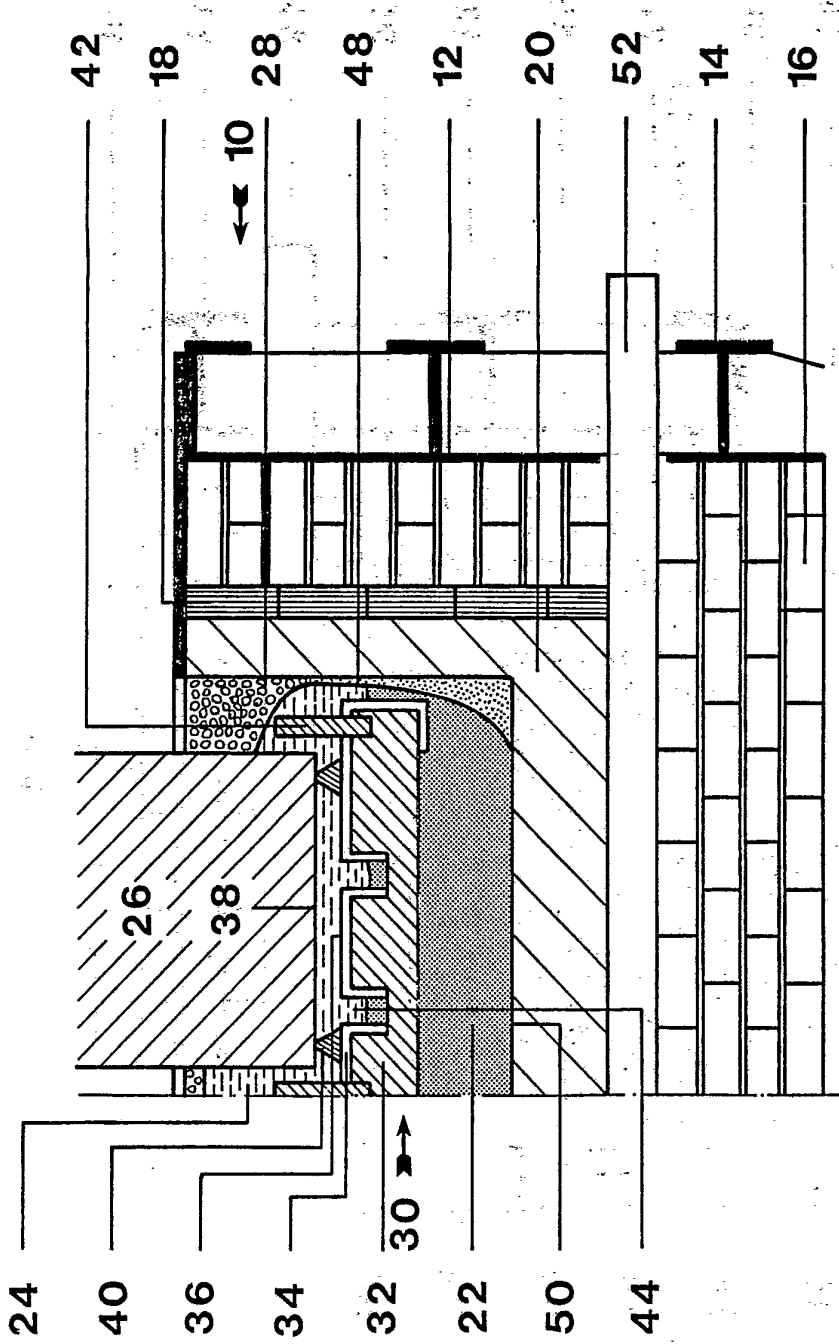


Fig. 2

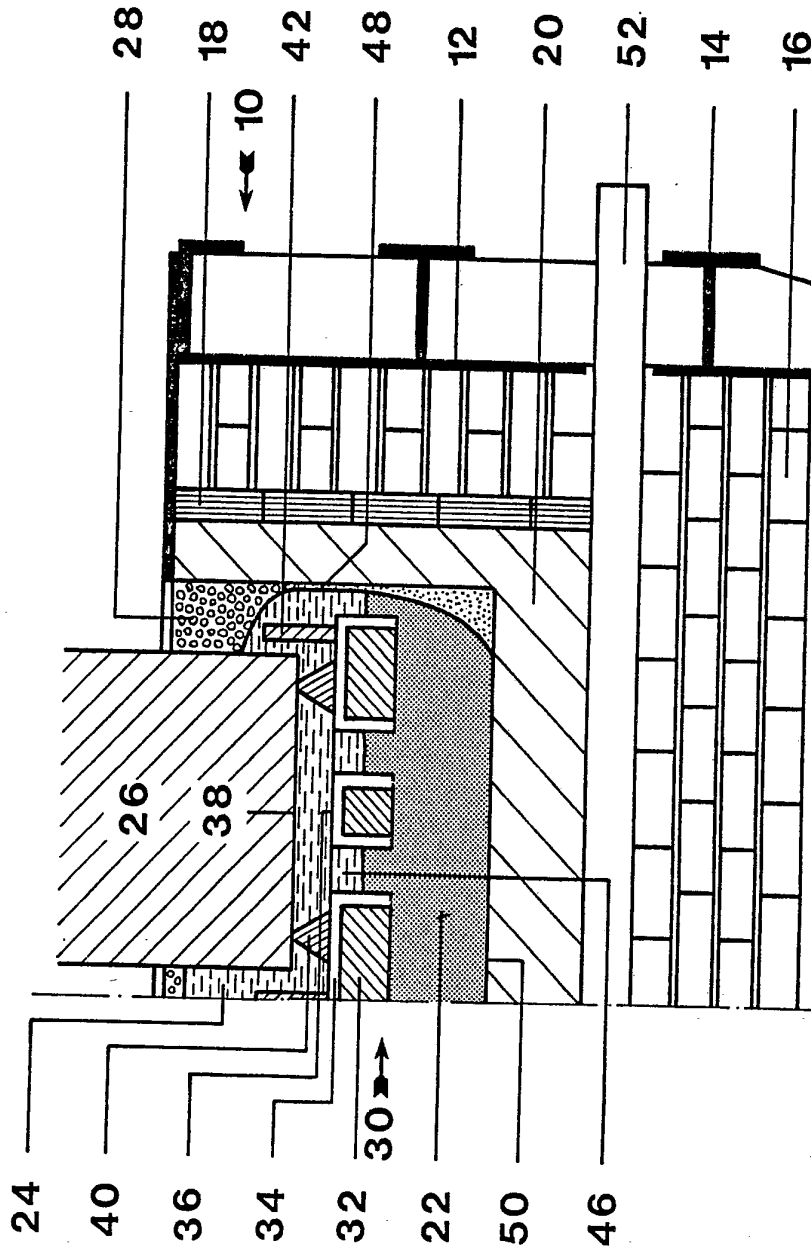


Fig. 3