

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 09625

(54) Disposition des électrodes d'une cellule d'électrolyse à bain de fusion pour fabrication de l'aluminium.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 25 C 3/12.

(22) Date de dépôt..... 14 mai 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Suisse, 14 mai 1980, n° 3873/80-2.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : ALUMINIUM SUISSE SA, résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à une disposition des électrodes d'une cellule d'électrolyse d'un bain de fusion pour fabrication de l'aluminium comportant des anodes stables en dimension et une cathode en métal liquide déposé.

5 Le procédé Hall-Héroult actuellement utilisé pour la fabrication de l'aluminium à partir de l'alumine en solution dans la cryolithe a lieu à 940-1000°, l'électrolyse ayant généralement lieu entre une anode horizontale et une cathode en aluminium liquide disposée parallèlement à cette anode. L'oxygène déposé
10 sur l'anode réagit avec le carbone de l'anode pour former de l'anhydride carbonique, par combustion du carbone. Pour une géométrie appropriée de la cellule, la formation cathodique de la couche d'aluminium s'opère en masse équivalente à la combustion linéaire de l'anode, ce qui fait que la distance interpolaire reste
15 pratiquement constante. Après puisage de l'aluminium liquide il faut régler à nouveau la distance interpolaire en abaissant les anodes et, à intervalles réguliers, il faut remplacer les blocs d'anode en carbone consumés. Pour la fabrication de ces blocs d'anode, il faut un atelier spécial, la fabrique d'anode.

20 Il a donc été proposé de remplacer les anodes de carbone, qui se consomment, par des anodes en céramique oxydée, de dimensions stables, et qui présentent toute une série d'avantages

- simplification de la manoeuvre du four,
- diminution et meilleure capture des gaz rejetés,
- 25 - indépendance à l'égard des variations de prix et de qualité du coke de pétrole,
- moindre consommation totale d'énergie du procédé.

Ces facteurs doivent se traduire par une diminution des coûts de fabrication du métal.

30 Eh ce qui concerne les anodes en céramique oxydée, de dimensions stables, connues par exemple à partir du brevet DE-OS 24 25 136, de nombreux matériaux sont décrits dans d'autres publications, par exemple les structures Spinell, dans le brevet DE-OS 24 46 314 et dans le document japonais de présentation
35 52-140 411 (1977).

Le grand nombre des systèmes d'oxyde métalliques proposés montre bien que jusqu'ici on n'a pas encore pu trouver le matériau idéal qui satisfait en soi aux nombreuses conditions, partiellement contradictoires, de l'électrolyse de la cryolithe et qui soit économique.

Les inventeurs ont donc comme objectif de réaliser une disposition des électrodes d'une cellule d'électrolyse d'un bain de fusion pour fabrication d'aluminium avec des anodes en céramique oxydée de dimensions stables, la résistance du matériau des anodes étant améliorée par diverses mesures.

Selon l'invention cet objectif est atteint par le moyen que

- la surface de l'aluminium qui se tient en contact direct avec l'électrolyte constituant le bain de fusion et se trouve en face de la surface active des anodes et inférieure à cette surface active des anodes,

- sur le fond de la cuve en carbone est prévu un dispositif de collecte du métal liquide divisé par un matériau isolant,

- les puisards remplis d'aluminium liquide que forment toutes les divisions communiquent par des tubes ou des canaux, et

- le total de toutes les surfaces d'aluminium exposées au bain de fusion se monte à 10-90 % de la surface active des anodes.

De façon étonnante, les essais qui sont à la base de l'invention ont montré que, dans l'électrolyse de l'oxyde d'aluminium en solution dans un bain de cryolithe, le rapport de la surface de l'aluminium qui est au contact direct de l'électrolyte en bain de fusion et qui se trouve dans le plan de projection des anodes et de la surface active des anodes a une influence essentielle sur la corrosion des anodes en céramique oxydées et ceci même pour des distances interpolaires relativement élevées.

En diminuant la surface des cathodes, qui atteint de préférence entre 20 et 50 % de la surface active des anodes, on accroît en correspondance la densité de courant cathodique, ce qui conduit à une plus importante chute de tension le long de

la distance interpolaire et dans la cathode. En face d'une diminution de la corrosion des anodes apparaît donc une consommation plus élevée d'énergie électrique.

5 Pour déterminer le rapport optimal de la surface de l'aluminium qui est au contact de l'électrolyte en bain de fusion, et de la surface active des anodes, il faut donc prendre en compte de nombreux autres paramètres, par exemple le prix local du courant, les coûts de fabrication des anodes en céramique oxydée et les exigences de qualité du métal fabriqué.

10 Dans les cellules conventionnelles des électrolyses, c'est la surface de l'aluminium qui est au contact de l'électrolyte qui constitue la limite supérieure d'une couche d'aluminium épaisse de plusieurs centimètres.

15 Mais la surface de l'aluminium à prendre en compte pour le rapport selon l'invention, peut être au moins partiellement formée par un film métallique déposé sur une cathode solide mouillable et qui s'écoule dans une division du fond de la cellule pour rejoindre un puisard.

20 Mais ces cathodes solides mouillables doivent non seulement être bonnes conductrices de l'électricité mais aussi être stables, dans les conditions de travail, à l'égard du bain de cryolithe, et doivent également pouvoir être mouillées par l'aluminium liquide (formation d'un film). Comme matériau pour la cathode solide viennent en question des alliages durs réfractaires, 25 c'est-à-dire des carbures, des borures, des siliciures et des nitrures des éléments de transition des groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique des éléments. Ces carbures, borures, siliciures et nitrures peuvent se combiner avec le borure, nitrure ou carbure d'aluminium et/ou le nitrure de bore. De préférence on 30 utilise néanmoins le borure double de titane, éventuellement en combinaison avec le nitrure de bore.

Il est judicieux que l'aluminium collecté sous forme de puisards soit tenu à l'écart de l'écoulement du bain par le moyen qu'il se trouve logé dans des creux et donc éloigné de la 35 surface active des anodes, la distance de la surface active des anodes et du niveau de l'aluminium devant de préférence se monter

à au moins 1,5 fois la distance interpolaire.

5 Contrairement aux cathodes solides mouillables, supportant le film d'aluminium liquide déposé, décrites ci-dessus, qui sont disposées horizontalement ou en légère pente, les cathodes peuvent également être disposées verticalement ou presque verticalement. C'est ainsi que des éléments anodiques et les éléments cathodiques disposés en série peuvent courir parallèlement, disposition où ils peuvent recevoir le courant des deux côtés à l'exception des cathodes et des anodes d'extrémité. Dans chaque cas les
10 éléments anodiques et cathodiques doivent être disposés alternativement. Sous les anodes se trouve le matériau isolant qui limite la surface de l'aluminium déposé collecté ; la partie inférieure des anodes plonge dans les puisards d'aluminium constitués de ce matériau isolant.

15 Lors de la conversion des cellules Hall-Heroult existantes à anodes de carbone consommables, pour les équiper en anodes en céramique oxydée de dimensions stables, la surface géométrique de l'aluminium qui constitue la cathode est supérieure à la surface active des anodes. Ce rapport, défavorable du point de vue de
20 l'invention, s'aggrave encore du fait que, sous l'influence du champ magnétique produit par le courant de l'électrolyse, le métal liquide se forme en voûte et qu'il se produit un mouvement ondulatoire, ce qui agit négativement sur le rapport de la surface efficace de la cathode et de la surface de l'anode, du fait de
25 l'accroissement de la surface du métal qui se trouve au contact direct de l'électrolyte. On obtient le rapport de 10 à 90 % demandé par l'invention par le moyen que la partie inférieure du bord latéral, que l'on appelle le retour, revient jusque sous les anodes et/ou que l'aluminium liquide est divisé par un matériau isolant
30 stable. On peut ainsi abaisser de façon significative la corrosion des anodes même dans les cellules converties.

 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation et en se référant aux dessins
35 annexés qui représentent des coupes schématiques de la disposition

des électrodes d'une cellule d'électrolyse à bain de fusion pour fabrication de l'aluminium :

- La figure 1 est une coupe verticale d'une disposition avec blocs d'anode en céramique oxydée et couche d'aluminium divisées par un matériau isolant,
- La figure 2 est une coupe horizontale II-II de la figure 1,
- La figure 3 est une coupe verticale d'une disposition avec anodes en faisceau en céramique oxydée et cathodes mouillables,
- La figure 4 est une coupe verticale d'un dispositif avec cathodes et anodes alternativement,
- La figure 5 est une coupe horizontale V-V de la figure 4.

Les cellules d'électrolyse comprennent un bloc de carbone 10, encastré dans une cuve en acier revêtue d'un matériau isolant et non représentée. Des deux côtés longitudinaux de la cellule des barreaux 12 formant cathodes pénètrent jusqu'au centre dans le fond du bloc de carbone 10 (figures 1, 3 et 4). Sur le fond 14 du bloc de carbone 10, en forme de cuve, se trouve une couche d'aluminium liquide déposée d'une épaisseur de plusieurs centimètres. Au contact direct de la surface 22 de la couche d'aluminium liquide, se trouve l'électrolyte 16, en bain de fusion disposée par-dessus, contenant l'oxyde d'aluminium en solution. La couche supérieure de l'électrolyte 16 est solidifiée pour former une croûte solide 18, sur le bord de la cellule se trouve ce que l'on appelle le retour 20, également solide. Entre l'électrolyte liquide 16 et la croûte solidifiée 18 existe une couche d'air 24. Pour améliorer l'isolation thermique de la cellule on répand généralement sur la croûte solidifiée 18 de l'oxyde d'aluminium, non représenté, qui s'enfonce successivement dans le bain lors des manoeuvres de la cellule.

D'en haut, les anodes 28, 30, 50, 58, portées par les porte-anodes 26, plongent dans l'électrolyte en présentant avec la cathode la distance interpolaire d.

Sur les figures 1, 2 et 3, le rapport de la surface

de l'aluminium au contact direct de l'électrolyte, surface qui s'identifie avec la surface de la cathode, est dans un rapport inférieur à 50 % avec la surface acquise de l'anode. Du fait du retour latéral en cryolithe solidifiée, les anodes d'extrémité 28 sont plus petites que les anodes médianes 30, de préférence de 15 à 30 %. La zone de bordure 32, au-dessus du matériau isolant 34, de la surface active de l'anode présente une dépouille en concavité.

Il est judicieux que la zone de passage des anodes, depuis l'atmosphère ambiante 24, dans l'électrolyte, soit - comme décrit dans le brevet DE-OS 24 25 136 - protégée par une croûte constituée de l'électrolyte solidifiée.

L'aluminium liquide est divisé par des matériaux isolants 34,36 en différents puisards 38 qui communiquent par des tubes ou des canaux 40 ou qui débouchent, par une goulotte de trop plein 42, dans un réservoir de collecte 44 (figure 1). Par un trou de puisage 46, on peut périodiquement prélever l'aluminium au moyen d'un tube d'aspiration plongé dans le réservoir de collecte 44. Pour l'invention il n'est pas essentiel de savoir à quel endroit de la cellule est disposé le réservoir de collecte 44.

Les puisards d'aluminium 38, de contour rond ou carré, sont au contact du fond 14 de la cuve en carbone 10, ce qui autorise une faible résistance de contact du courant électrique. Latéralement les puisards 38, le trop plein 42 et le réservoir de collecte 44 sont fermés par des plaques 36 en un matériau fritté étanche. Ce matériau est soit un matériau isolant à base d'oxyde, par exemple en oxyde d'aluminium ou en oxyde de magnésium, un nitrure réfractaire comme le nitrure de bore ou le nitrure de silicium ou un conducteur électrique en alliage dur réfractaire, de préférence en borure double de titane. Il est toutefois essentiel que les plaques de fermeture 36 soient d'un côté étanches et d'un autre côté stables dans les conditions de l'électrolyse. Les tubes 40 qui assurent une compensation, par communication, entre les différents puisards d'aluminium 38, sont également revêtus de

plaques du même matériau.

Il n'est pas nécessaire que le matériau isolant 34
placé entre les plaques de matériau isolant 36 soient étanches et
il peut être de préférence à base d'oxydes, par exemple d'oxyde
5 d'aluminium ou d'oxyde de magnésium ou de nitrures comme le nitrure
de bore ou le nitrure de silicium.

Les matériaux isolants 34, 36 peuvent de plus être
protégés du fait que leur température se trouve en dessous du
solidus du bain de cryolithe en fusion, de sorte que le bain de
10 fusion en se solidifiant forme une croûte protectrice. Cette
chute de température peut s'obtenir soit par installation d'un
refroidissement soit par les pertes thermiques qui se produisent
par le fond de la cellule.

Dans la disposition d'électrodes représentée sur la
15 figure 3 d'une cellule d'électrolyse à bain de fusion, le rapport
de la surface d'aluminium qui se trouve au contact direct de
l'électrolyte en bain de fusion et de la surface active des anodes
est également inférieur à 50 %. On y utilise des cathodes solides
mouillables en matériau électriquement bon conducteur, qui sont
20 mouillées par un film d'aluminium déposé. La surface des cathodes
solides tournées vers les anodes est légèrement inclinée vers
l'intérieur en forme d'entonnoir, de sorte que le film d'aluminium
s'écoule vers le centre de la cathode solide, dans laquelle est
prévu un alésage central, et parvient dans le puisard d'aluminium
25 38. Les puisards d'aluminium 38 communiquent entre eux par les
tubes 40 et sont reliés à un réservoir de collecte 44. La forme
de la cathode solide 48, par exemple en borure double de titane,
n'est pas essentielle pour l'invention. Elle peut, comme le montre
la figure 3, être un cylindre plein présentant un évidement en
30 forme d'entonnoir mais elle peut également être un tube, un faisceau
de tube ou une plaque.

L'espace intermédiaire entre les cathodes solides est
garni des matériaux isolants 34, 36 décrits sur les figures 1 et 2.
De même les anodes 28, 30 qui plongent d'en haut dans l'électrolyte
35 en bain de fusion correspondent dans leur principe à celles

utilisées sur les figures 1 et 2. Comme corps anodique, on a pourtant utilisé ici, à la place d'un bloc homogène, un faisceau d'éléments en forme de barres, comme cela a été décrit dans la demande de brevet suisse n° 11 198/79-3. Chaque faisceau d'anodes 28, 30 est équipé d'une barre d'arrivée de courant ou barre anodique 26 et comporte une plaque de répartition 52 avec un contact 54.

Les cathodes 56 des figures 4 et 5 sont réalisées sous forme de barreaux ronds en alliage dur réfractaire, recevant le courant des deux côtés, à l'exception des deux éléments d'extrémité (figure 4). Ces éléments, formés de l'un des matériaux décrits ci-dessus, pénètrent loin dans le bain de fusion 16, depuis l'ancrage au fond de la cuve de carbone 10. L'aluminium formé lors de l'électrolyse s'écoule sous forme d'un film le long de la cathode et se rassemble dans un puisard d'aluminium 38 disposé au fond 14 de la cellule et qui communique par le tube 40 avec un réservoir de collecte d'aluminium 44.

Au lieu d'être des cylindres, les éléments formant cathodes 56 peuvent également être des prismes à section carrée, rectangulaire ou hexagonale ou ayant la forme de tubes correspondants.

Les anodes 58 peuvent être regroupées en rangées, de même forme géométrique, ou de forme différente, que les cathodes, recevant également le courant des deux côtés. Sur les figures 4 et 5 en face de chaque fois deux anodes se trouve une cathode d'un diamètre sensiblement plus faible, de sorte que le rapport de la surface des cathodes qui se trouve au contact direct de l'électrolyte et de la surface active des anodes se trouve à nouveau sensiblement inférieur à 50 %.

Les résultats d'essai contenus dans le tableau suivant montrent dans quelle mesure la surface d'aluminium K, qui se trouve au contact direct d'un électrolyte habituel en bain de fusion, comparée à la surface active des anodes A, agit, à 970°C, sur la corrosion d'une anode constituée de SnO_2 avec 2 % en poids de CuO et 1 % en poids de Sb_2O_3 .

Tableau

<u>K en % de A</u>	<u>Corrosion des anodes (cm/h)</u>
113	$14 \cdot 10^{-4}$
70	$7 \cdot 10^{-4}$
23	$4 \cdot 10^{-4}$

5 Si la surface de l'aluminium K est importante par rapport à la surface active des anodes A, l'anode en céramique oxydée se corrode plus fortement que si ce rapport K/A est plus faible. Il faut pourtant noter ici que la densité de courant cathodique s'accroît dans la même mesure que K diminue ; dans les
10 échantillons indiqués dans le tableau, cette densité passe de 1,05 A/cm² à 1,70 A/cm² et à 5,20 A/cm². La densité anodique de courant reste constante à 1,19 A/cm².

15 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Disposition des électrodes d'une cellule d'électrolyse d'un bain de fusion pour fabrication de l'aluminium comportant des anodes stables en dimension et une cathode en métal liquide déposé, caractérisé en ce que

5 - la surface de l'aluminium (22) qui se tient en contact direct avec l'électrolyte (16) constituant le bain de fusion et se trouve en face de la surface active des anodes et inférieure à cette surface active des anodes,

10 - sur le fond (14) de la cuve en carbone (10) est prévu un dispositif de collecte du métal liquide divisé par un matériau isolant (34,36),

 - les puisards remplis d'aluminium liquide (38) que forment toutes les divisions communiquent par des tubes ou des canaux (40) et

15 - le total de toutes les surfaces d'aluminium (22) exposées au bain de fusion (16) se monte à 10 - 90 % de la surface active des anodes.

2. Disposition des électrodes selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface de l'aluminium qui se tient au contact direct de l'électrolyte (16) se monte à 20 - 50 % de la surface active des anodes.

25 3. Disposition des électrodes selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la surface de l'aluminium est au moins partiellement formée d'un film métallique déposé sur une cathode solide (48) mouillable et qui se rassemble dans une division du fond de la cellule et dans un puisard (38).

30 4. Disposition des électrodes selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'aluminium collecté sous forme de puisards (38) est tenu à l'écart de l'écoulement du bain, en ce sens qu'il se trouve dans des logements en creux, la distance verticale de la surface du métal collecté (38) à la surface active des anodes se montant de préférence à au moins 1,5 fois la distance inter-polaire (d).

35 5. Disposition des électrodes selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les anodes d'extrémité (28)

sont plus étroites, de préférence de 15 à 30 %, que les anodes médianes (30).

5 6. Disposition des électrodes selon l'une des revendications 1-5, caractérisée en ce que la zone de bordure (32) qui se trouve au-dessus des matériaux isolants (34,36), de la surface active des anodes présentent une dépouille concave.

10 7. Disposition de l'électrode selon la revendication 3 ou la revendication 4, caractérisée en ce que des éléments formant anodes et cathodes (58,56), qui courent parallèlement et reçoivent le courant des deux côtés, à l'exception des cathodes et anodes d'extrémité, sont disposés alternativement.

15 8. Disposition des électrodes selon la revendication 7, caractérisée en ce que des éléments formant anodes et cathodes (58,56) présentent une section de forme ronde, carrée, rectangulaire, hexagonale ou tubulaire et sont de préférence disposés verticalement.

9. Disposition des électrodes selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisée en ce que les anodes (58) sont en forme de plaques.

20 10. Disposition des électrodes selon l'une quelconque des revendications 1-9, caractérisée en ce que les divisions qui contiennent le métal liquide (108) sont réunies à au moins un réservoir de collecte (44).

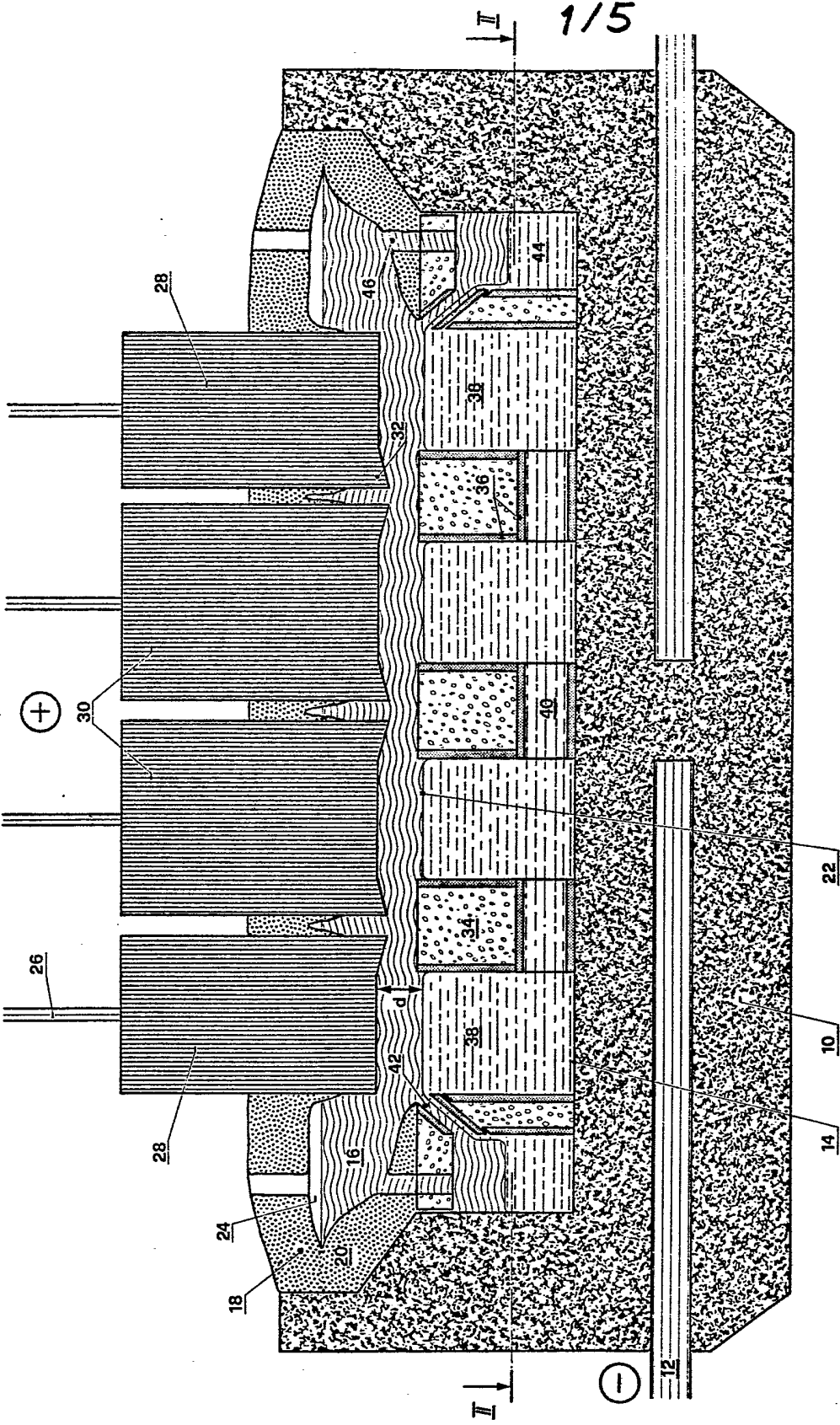


Fig. 1

2/5

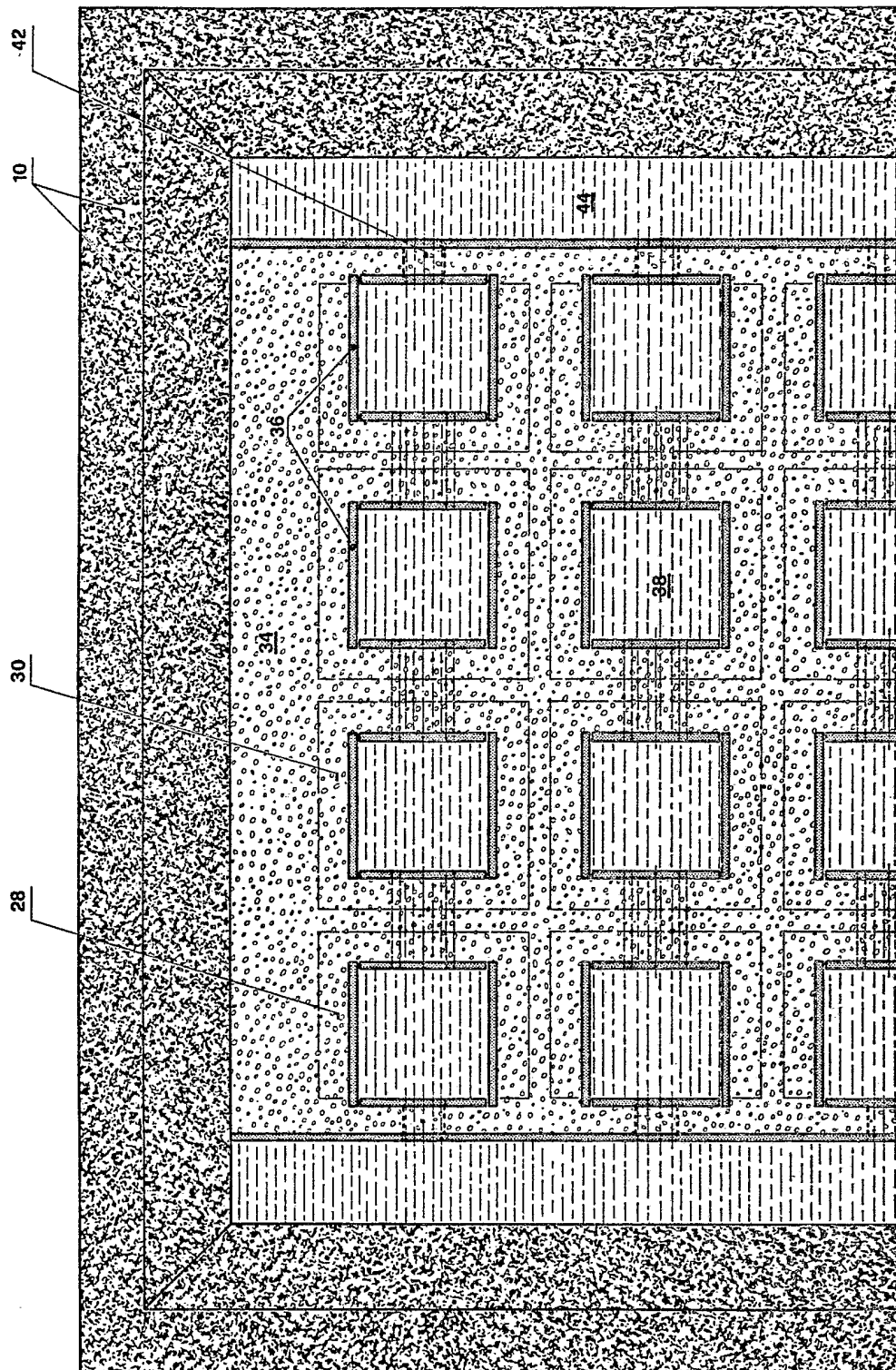


Fig. 2

3/5

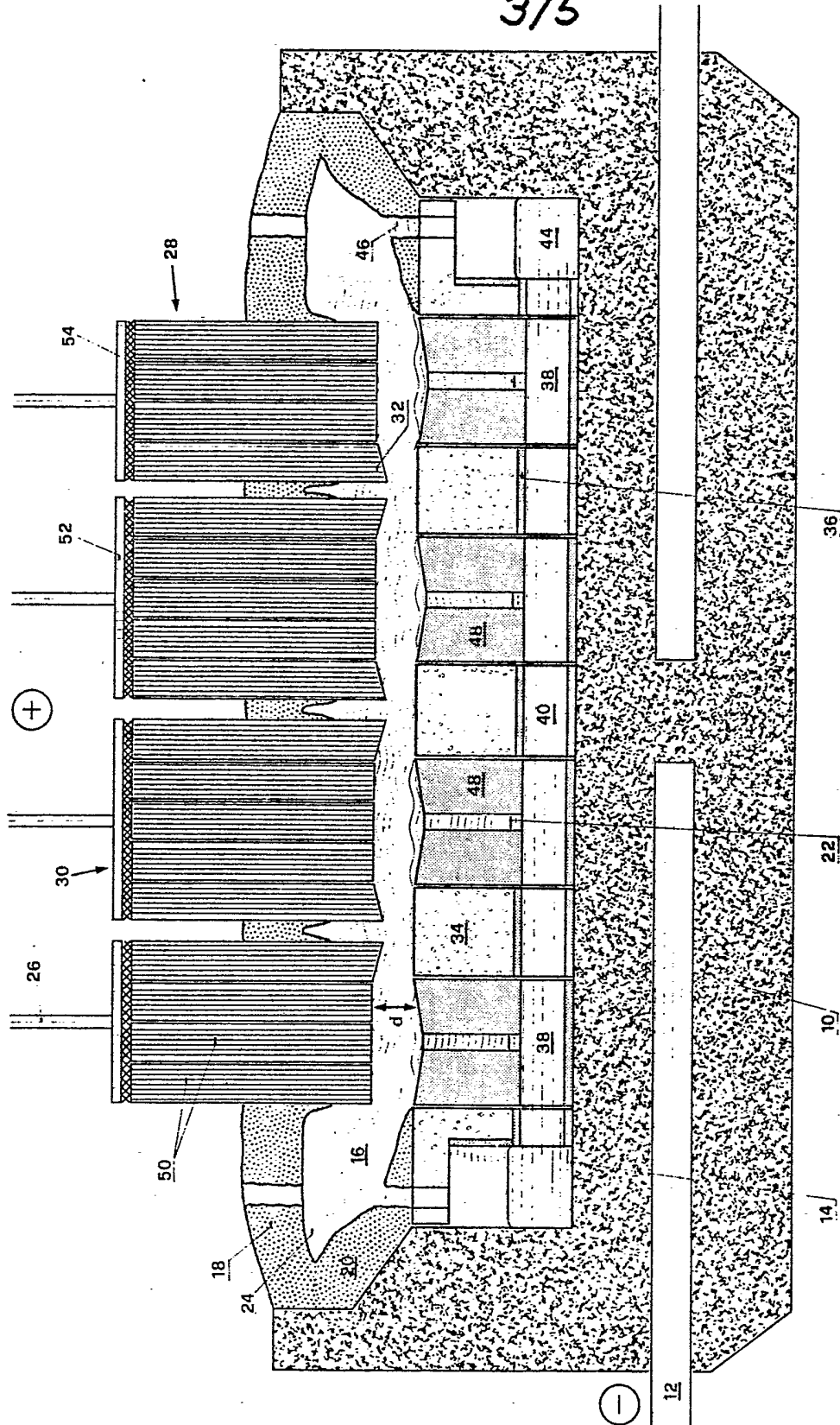
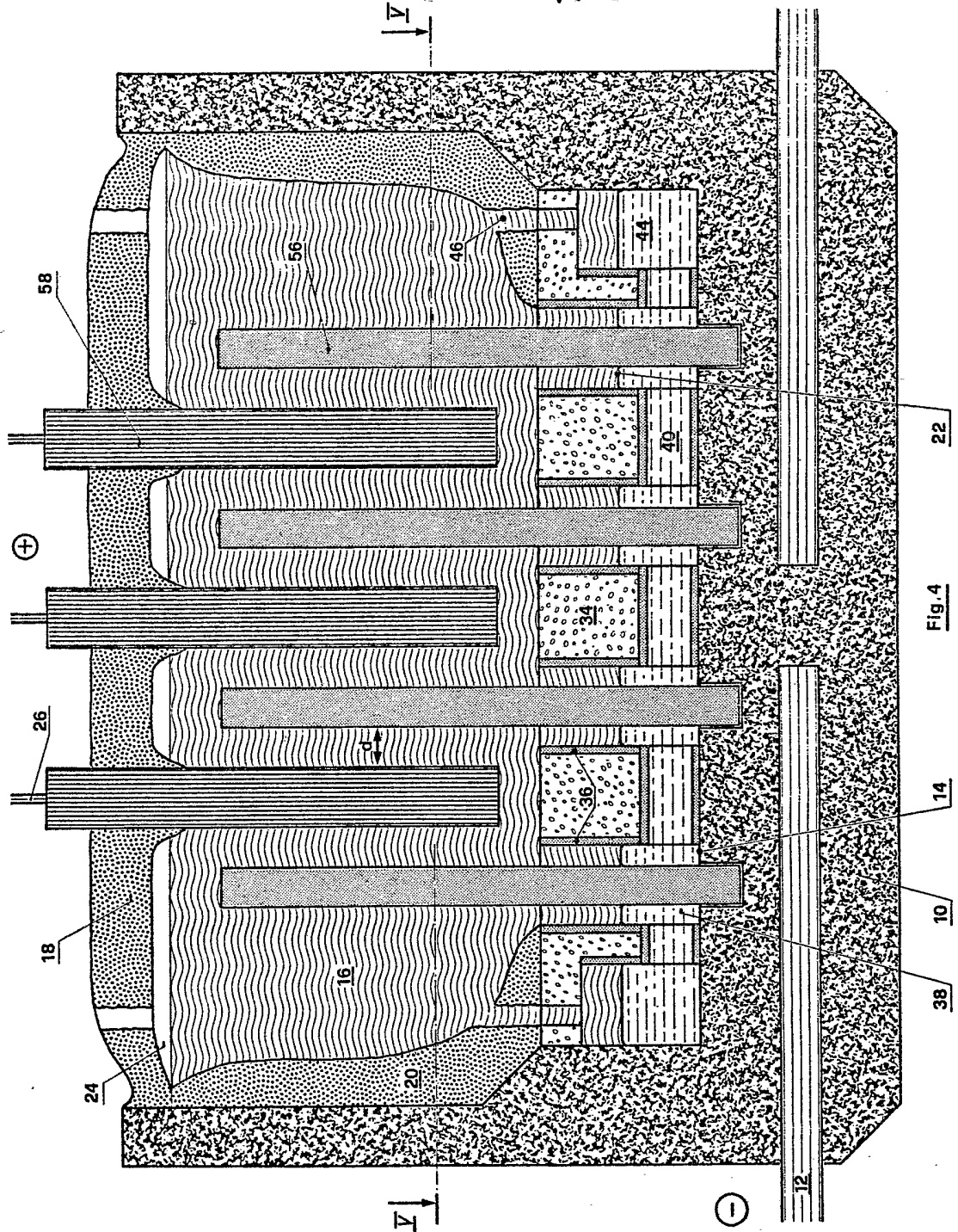


Fig. 3

4/5



5/5

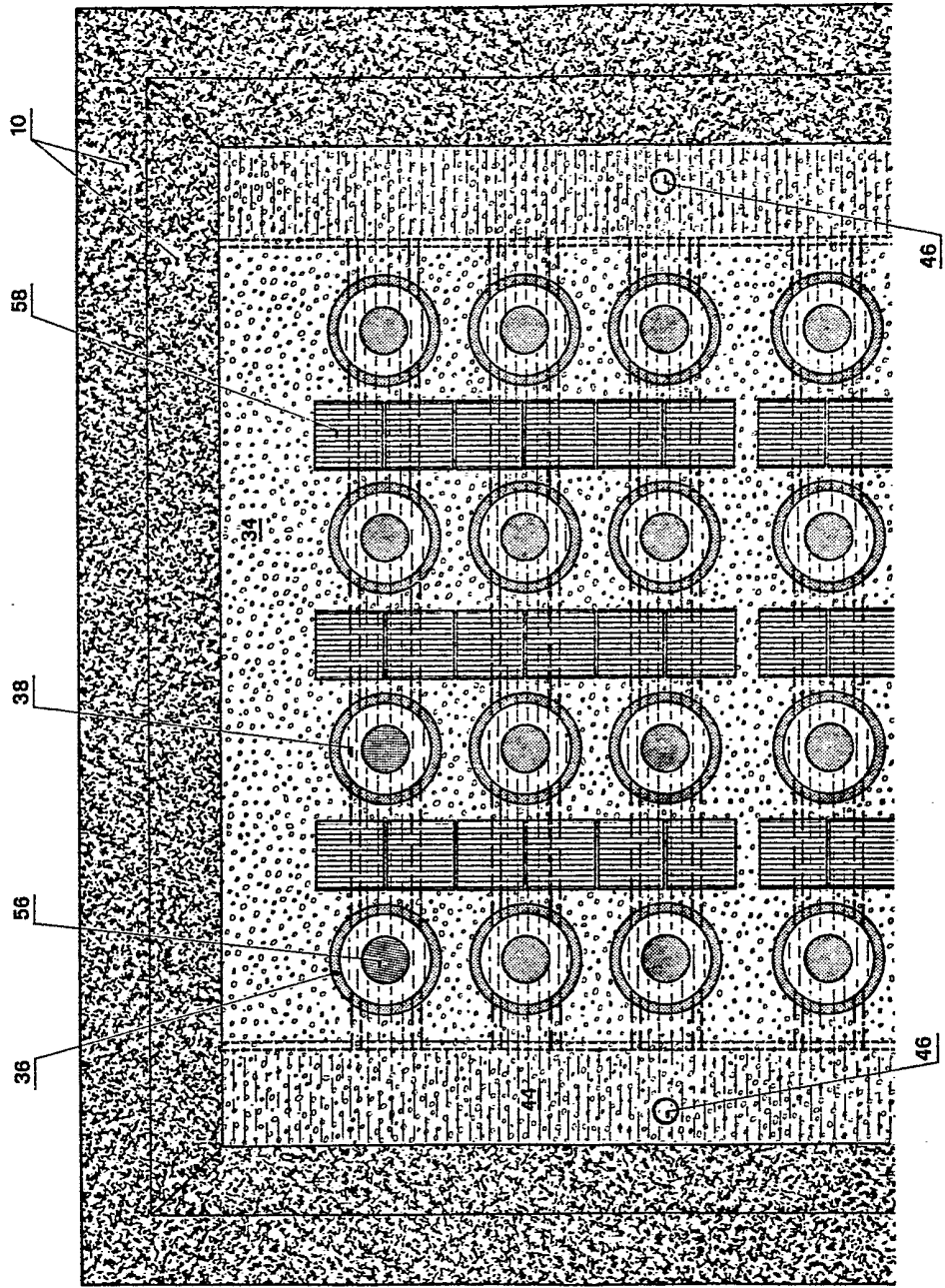


Fig. 5