

(19)



(11)

EP 2 598 674 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.02.2018 Patentblatt 2018/07

(51) Int Cl.:
C25C 3/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11738711.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/063077

(22) Anmeldetag: **29.07.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/013769 (02.02.2012 Gazette 2012/05)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES KATHODENBLOCKS FÜR EINE ALUMINIUM-ELEKTROLYSEZELLE**

PROCESS FOR PRODUCING A CATHODE BLOCK FOR AN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELL

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UN BLOC CATHODIQUE POUR CELLULE D'ÉLECTROLYSE D'ALUMINIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **29.07.2010 DE 102010038665**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.2013 Patentblatt 2013/23

(73) Patentinhaber: **SGL CFL CE GmbH 86405 Meitingen (DE)**

(72) Erfinder:
• **KUCHER, Martin 86405 Meitingen (DE)**
• **TOMALA, Janusz PL-47-400 Raciborz (PL)**
• **HILTMANN, Frank 86405 Meitingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 101 158 048 US-A- 4 308 115
US-A- 4 376 029

EP 2 598 674 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks für eine Aluminium-Elektrolysezelle. Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium ist der Hall-Héroult-Prozess. Bei diesem elektrolytischen Verfahren wird typischerweise der Boden einer Elektrolysezelle von einer Kathodenfläche gebildet, die aus einzelnen Kathodenblöcken besteht. Von unten werden die Kathoden über Stahlbarren kontaktiert, die in entsprechenden länglichen Ausnehmungen in der Unterseite der Kathodenblöcke eingebracht sind.

[0002] Die Herstellung von Kathodenblöcken erfolgt herkömmlich durch Mischen von Koks mit kohlenstoffhaltigen Partikeln, wie Anthrazit, Kohlenstoff oder Graphit, Verdichten und Carbonisieren. Gegebenenfalls schließt sich ein Graphitierungsschritt bei höheren Temperaturen an, bei denen sich die kohlenstoffhaltigen Partikel und der Koks zumindest teilweise in Graphit umwandeln.

[0003] Durch die Graphitierung wird die thermische Leitfähigkeit des Kathodenmaterials stark erhöht und der spezifische elektrische Widerstand stark erniedrigt. Graphitierter Kohlenstoff und Graphit werden jedoch von flüssigem Aluminium schlecht bzw. gar nicht benetzt. Dadurch erhöht sich der Strombedarf und damit auch der Energiebedarf einer Elektrolysezelle.

[0004] Um dieses Problem zu lösen, wird im Stand der Technik TiB_2 in eine Oberschicht eines Kathodenblocks eingebracht. Dies ist beispielsweise in der DE 112006004078 beschrieben. Eine derartige Oberschicht, die einen TiB_2 -Graphit-Komposit darstellt, ist in direktem Kontakt mit der Aluminiumschmelze und damit ausschlaggebend für die Stromeinkopplung von der Kathode in die Aluminiumschmelze. TiB_2 und ähnliche hartkeramische Materialien bewirken eine Verbesserung der Benetzbarkeit der Kathode im graphitierten Zustand und damit einen besseren Energieeffizienz des Elektrolyseprozesses. Keramische Hartstoffe können darüber hinaus die Rohdichte und die Härte von Kathoden erhöhen, was eine bessere Verschleißbeständigkeit insbesondere gegenüber Aluminium- und Kryolitschmelzen zur Folge hat. Hartmaterialien werden auch als RHM (refractory hard material) bezeichnet.

[0005] TiB_2 -Pulver und ähnliche Hartmaterialpulver verlieren jedoch während eines Graphitierungsvorgangs teilweise ihre die Benetzbarkeit und die Verschleißbeständigkeit erhöhende Wirkung. Weitere aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks sind in den Druckschriften US 4 308 115 A, US 4 376 029 A und CN 101 158 048 A beschrieben. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein einfaches Verfahren zur Herstellung einer TiB_2 -Graphit-Komposit-Kathode anzugeben, die gegenüber Aluminiumschmelzen gut benetzbar ist und gute Verschleißeigenschaften besitzt, sowie einen entsprechenden Kathodenblock.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Merkmale auf:

5 Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks als Mehrschichtblock, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterial Koks enthält und eine zweite Schicht als Ausgangsmaterial Koks und ein Hartmaterial, insbesondere TiB_2 , enthält, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren sowie Abkühlen, wobei der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2400 und 2900 °C durchgeführt wird, und wobei die zweite Schicht mit einer Dicke hergestellt wird, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 % der Gesamtdicke des Kathodenblocks beträgt.

[0007] Temperaturen unter 2900 °C haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da herkömmliches TiB_2 unter 2900 °C nicht aufschmilzt. Ein Aufschmelzen hat zwar vermutlich keine chemische Veränderung des TiB_2 zur Folge, denn auch nach einem Aufschmelzen und einem anschließenden Abkühlen wird röntgendiffraktometrisch TiB_2 in einem Kathodenblock nachgewiesen. Durch ein Aufschmelzen können jedoch fein verteilte TiB_2 -Partikel zu größeren Partikeln agglomerieren. Auch besteht eine gewisse Gefahr, dass sich flüssiges TiB_2 unkontrolliert durch offene Porosität bewegt.

[0008] Im erfindungsgemäßen Temperaturbereich ist der Graphitierungsprozess so weit fortgeschritten, dass eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Materials gegeben ist.

[0009] Vorzugsweise wird der Graphitierungsschritt mit einer durchschnittlichen Aufheizrate zwischen 90 K/h und 200 K/h durchgeführt. Alternativ oder zusätzlich wird die Graphitierungstemperatur für eine Dauer zwischen 0 und 1 h gehalten. Bei diesen Aufheizraten bzw. dieser Haltedauer werden hinsichtlich Graphitierung und Erhaltung des Hartmaterials besonders gute Ergebnisse erzielt.

[0010] Vorteilhaft kann eine Dauer der Temperaturbehandlung bis zu dem Zeitpunkt eines Beginns der Abkühlung 10 bis 28 Stunden betragen. Nicht erfindungsgemäß kann es vorteilhaft sein, dass der Komposit mit Hartmaterial und Graphit bzw. graphitiertem Kohlenstoff den gesamten Kathodenblock bildet. Dies hat den Vorteil, dass eine einzige Grünmassenzusammensetzung notwendig ist und entsprechend nur ein einziger Mischschritt. Erfindungsgemäß weist der Kathodenblock zumindest zwei Schichten auf, wobei die Kompositenschicht die zweite Schicht des Kathodenblocks bildet. Diese zweite Schicht ist in direktem Kontakt zur Schmelze der Elektrolysezelle.

[0011] Bevorzugt besitzt der Kathodenblock zumindest eine weitere Schicht (im folgenden erste Schicht genannt), die weniger Hartmaterialpulver aufweist als die Oberschicht oder kein Hartmaterialpulver aufweist. Dies kann die Menge an eingesetztem preisintensivem Hartmaterialpulver verringern. Die erste Schicht ist bei Einsatz der Kathode in einer Aluminiumelektrolysezelle nicht in direktem Kontakt zur Aluminiumschmelze und muss daher keine gute Benetzbarkeit und Verschleißbeständigkeit aufweisen. Erfindungsgemäß besitzt die zweite Schicht eine Höhe, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 %, der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt. Eine geringe Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 20 %, kann vorteilhaft sein, da eine geringe Menge an kostenintensivem Hartmaterial nötig ist.

[0012] Alternativ kann eine größere Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 40 %, vorteilhaft sein, da eine Schicht, die ein Hartmaterial besitzt, eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt. Je größer die Höhe dieses hoch verschleißfesten Materials in Bezug auf die Gesamthöhe des Kathodenblocks, desto höher die Verschleißfestigkeit des gesamten Kathodenblocks.

[0013] Bevorzugt umfasst der Koks zwei Kokssorten, die ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens besitzen.

[0014] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Lebensdauer der mit einem solchen Verfahren hergestellten Kathodenblöcke deutlich höher ist als bei den mit herkömmlichen Verfahren hergestellten Kathodenblöcken.

[0015] Bevorzugt verdichtet sich der Kohlenstoffanteil des Kathodenblocks zu einer Rohdichte von über 1,68 g/cm³, insbesondere von über 1,71 g/cm³, insbesondere bis zu 1,75 g/cm³.

[0016] Vermutlich trägt eine höhere Rohdichte vorteilhaft zu einer längeren Lebensdauer bei. Dies kann zum einen darin begründet liegen, dass pro Volumeneinheit eines Kathodenblocks mehr Masse vorhanden ist, was bei einem gegebenen Masseabtrag pro Zeiteinheit zu einer höheren Restmasse nach einer gegebenen Abtragsdauer führt. Zum anderen lässt sich vermuten, dass eine höhere Rohdichte mit einer entsprechenden korrespondierenden niedrigeren Porosität eine Infiltration von Elektrolyt, das als korrosives Medium wirkt, behindert.

[0017] Mit dieser Variante werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Graphitierungstemperatur in einem Bereich zwischen 2300 und 3000 °C mit der Erhöhung der Rohdichte des Kathodenblocks kombiniert. Dadurch wird vorteilhaft eine Folge der unvollständigen Graphitierung zumindest teilweise kompensiert.

[0018] Da die zweite Schicht wegen des Zusatzes an Hartmaterial nach einem Graphitieren immer eine hohe Rohdichte von beispielsweise über 1,80 g/cm³ aufweist, ist es vorteilhaft, wenn die erste Schicht nach einem Graphitieren ebenfalls eine hohe Rohdichte von erfindungsgemäß über 1,68 g/cm³ aufweist. Die geringen Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten und

Rohdichten während der Wärmebehandlungsschritte verringern Produktionszeiten und Ausschussraten der Kathodenblöcke. Des Weiteren ist daher vorteilhafterweise die Beständigkeit gegenüber thermischen Spannungen und daraus resultierenden Schädigungen in der Anwendung ebenfalls noch erhöht.

[0019] Vorteilhaft umfassen die zwei Kokssorten eine erste Kokssorte und eine zweite Kokssorte, wobei die erste Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens eine stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweist als die zweite Kokssorte. Hierbei ist die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung eine vorteilhafte Ausbildung eines unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens, die vermutlich besonders gut geeignet ist, zu einer stärkeren Verdichtung zu führen, als wenn Kokssorten gemischt werden, die eine gleiche Schwindung und/oder Ausdehnung besitzen. Dabei bezieht sich die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung auf einen beliebigen Temperaturbereich. Somit kann beispielsweise lediglich eine stärkere Schwindung des ersten Koks beim Carbonisieren vorliegen. Andererseits kann beispielsweise zusätzlich oder stattdessen eine stärkere Ausdehnung in einem Übergangsbereich zwischen Carbonisieren und Graphitieren vorliegen. Stattdessen oder zusätzlich kann sich beim Abkühlen ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten vorliegen.

[0020] Bevorzugt ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 10 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 25 % höher, insbesondere zumindest 50 % höher. Somit ist beispielsweise im Fall einer 10 % höheren Schwindung der ersten Kokssorte die Schwindung von Raumtemperatur bis 2000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 1,1 Vol.-%.

[0021] Vorteilhafterweise ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 100 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 200 % höher, insbesondere zumindest 300 % höher. Somit ist beispielsweise im Fall einer 300 % höheren Ausdehnung der ersten Kokssorte die Ausdehnung von Raumtemperatur bis 1000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 4,0 Vol.-%.

[0022] Auch der Fall, dass die erste Kokssorte eine Schwindung erfährt, die zweite Kokssorte hingegen im gleichen Temperaturintervall eine Ausdehnung, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erfasst. Eine um 300 % höhere Schwindung und/oder Ausdehnung umfasst somit beispielsweise auch den Fall, dass die zweite Kokssorte um 1,0 Vol.-% schwindet, die erste Kokssorte sich dagegen um 2,0 Vol.-% ausdehnt.

[0023] Alternativ kann in zumindest einem beliebigen Temperaturintervall des erfindungsgemäßen Verfahrens statt der ersten Kokssorte die zweite Kokssorte eine stär-

kere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweisen, wie oben für die erste Kokssorte beschrieben.

[0024] Bevorzugt ist zumindest eine der beiden Kokssorten ein Petrol- oder Steinkohlenteerpechkoks.

[0025] Bevorzugt beträgt der Mengenanteil in Gewichtsprozent der zweiten Kokssorte an der Gesamtmenge an Koks zwischen 50 % und 90 %. In diesen Mengenbereichen wirkt sich das unterschiedliche Volumenänderungsverhalten der ersten und zweiten Kokssorte besonders gut auf eine Verdichtung während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens aus. Denkbare vorteilhafte Mengenbereiche der zweiten Kokssorte können 50 bis 60 % sein, aber auch 60 bis 80 %, sowie 80 bis 90 %.

[0026] Vorteilhaft werden dem Koks zumindest ein kohlenstoffhaltiges Material und/oder Pech und/oder Additive zugegeben. Dies kann sowohl hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Koks als auch der späteren Eigenschaften des hergestellten Kathodenblocks vorteilhaft sein.

[0027] Bevorzugt enthält das weitere kohlenstoffhaltige Material graphithaltiges Material; insbesondere besteht das weitere kohlenstoffhaltige Material aus graphithaltigem Material, wie etwa Graphit. Der Graphit kann synthetischer und/oder natürlicher Graphit sein. Durch derartiges weiteres kohlenstoffhaltiges Material wird erreicht, dass die notwendige Schwindung der Kathodenmasse, die durch den Koks dominiert wird, verringert wird.

[0028] Vorteilhaft liegt das kohlenstoffhaltige Material bezogen auf die Gesamtmenge aus Koks und kohlenstoffhaltigem Material zu 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere zu 5 bis 30 Gew.-% vor.

[0029] Bevorzugt kann zusätzlich zu der Menge an Koks und gegebenenfalls kohlenstoffhaltigem Material, die insgesamt 100 Gew.-% darstellt, Pech in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% (bezogen auf 100 Gew.-% der gesamten Grünmischung) zugegeben werden. Pech wirkt als Bindemittel und dient dazu, während des Carbonisierens einen formstabilen Körper zu erzeugen.

[0030] Vorteilhafte Additive können Öl, wie Presshilfsöl, oder Stearinsäure sein. Diese erleichtern ein Mischen des Kokes und gegebenenfalls der weiteren Komponenten.

[0031] Bevorzugt umfasst der Koks zumindest in einer der beiden Schichten, also in der ersten und/oder der zweiten Schicht, zwei Kokssorten, die ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens besitzen. Dies kann vermutlich zu einer Verdichtung des entstehenden Graphits von über 1,70 g/cm³, insbesondere über 1,71 g/cm³ führen. Je nach Wunsch und/oder Bedarf können somit beide Schichten oder eine der beiden Schichten erfindungsgemäß mit zwei unterschiedlichen Kokssorten hergestellt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit, Rohdichten und Rohdichteverhältnisse wie nötig oder gewünscht einzustellen. Beispielsweise kann ausschließlich die erste Schicht erfindungsgemäß

mit zwei Kokssorten hergestellt werden, während die zweite Schicht mit lediglich einer Kokssorte hergestellt wird, aber zusätzlich TiB₂ als Hartmaterial enthält. Dadurch werden die Ausdehnungsverhalten der beiden Schichten angeglichen, was vorteilhafterweise die Lebensdauer der Schichten erhöhen kann.

[0032] Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dass der Mehrschichtblock mehr als zwei Schichten aufweist. In diesem Fall kann von den mehr als zwei Schichten eine beliebige Anzahl der Schichten erfindungsgemäß jeweils mit zwei Kokssorten unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens hergestellt werden.

[0033] Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels erläutert.

[0034] Zur Herstellung eines Kathodenblocks werden ein erster und ein zweiter Koks getrennt voneinander gemahlen, in Korngrößenfraktionen getrennt und miteinander mit Pech zusammen mit beispielsweise 15 bis 25 Gew.-%, wie etwa 20 Gew.-% TiB₂, gemischt. Der Gewichtsanteil des ersten Koks kann beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% oder 40 bis 45 Gew.-% an der Gesamtmenge Koks betragen. Die Mischung wird in eine Form, die weitgehend der späteren Form der Kathodenblöcke entspricht, eingefüllt und vibrationsverdichtet oder blockgepresst werden. Der entstehende Grünkörper wird bis auf eine Endtemperatur in einem Bereich von 2300 bis 3000 °C, wie etwa 2600 oder 2800 °C aufgeheizt, wobei ein Graphitierungsschritt erfolgt, und anschließend abgekühlt. Der entstehende Kathodenblock besitzt eine Rohdichte von 1,68 g/cm³ und eine sehr hohe Verschleißbeständigkeit gegenüber flüssigem Aluminium und Kryolith. Durch den erhaltenen mittleren Graphitierungsgrad sind thermische und elektrische Leitfähigkeit hoch. Ein Verlust an TiB₂ konnte röntgendiffraktometrisch nicht festgestellt werden. Die Benetzbarkeit des Kathodenblocks durch flüssiges Aluminium ist sehr gut.

[0035] Alternativ wird eine einzige Kokssorte eingesetzt. Das Benetzungsverhalten des sich ergebenden Kathodenblocks ist weitgehend gleich gut wie im ersten Ausführungsbeispiel. Die thermische sowie elektrische Leitfähigkeit liegen in ähnlichen Bereichen wie im ersten Ausführungsbeispiel.

[0036] In einer weiteren Variante des Ausführungsbeispiels wird der Koksmischung Graphitpulver oder Kohlenstoffpartikel zugegeben.

[0037] Alle in der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zu der Erfindung beitragen. Die Erfindung wird durch den Gegenstand der nachfolgenden Ansprüche definiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks als Mehrschichtblock, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend

Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterial Koks enthält und eine zweite Schicht als Ausgangsmaterial Koks und ein Hartmaterial, insbesondere TiB_2 , enthält, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren sowie Abkühlen, wobei der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2400 und 2900 °C durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Schicht mit einer Dicke hergestellt wird, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 % der Gesamtdicke des Kathodenblocks beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Graphitierungsschritt mit einer Aufheizrate zwischen 90 und 200 K/h durchgeführt wird und/ oder bei der Graphitierungstemperatur zwischen 2300 und 2900 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Koks zwei Kokssorten umfasst, die während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten besitzen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kathodenblock mit einer Rohdichte von über 1,68 g/cm³, insbesondere von über 1,71 g/cm³ erhalten wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der ganze Kathodenblock als Komposit mit Graphit und Hartmaterial hergestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kathodenblock als die erste und/oder zweite Schicht als Ausgangsmaterial zumindest ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Anteil an Graphit und/oder graphitiertem Kohlenstoff bezogen auf den gesamten Kohlenstoffgehalt in zumindest einer Schicht des Kathodenblocks zumindest 60 % beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Graphit und/oder graphitiertem Kohlenstoff zumindest 80 % beträgt.

Claims

1. Method for producing a cathode block as a multi-

layered block, comprising the steps of preparing starting materials, including coke and a hard material powder, such as TiB_2 , and optionally a carbonaceous material, a first layer containing coke as the starting material and a second layer containing coke and a hard material, in particular TiB_2 , as the starting material; mixing the starting materials; forming a cathode block; carbonising; and graphitising, as well as cooling, the step of graphitising being carried out at temperatures of between 2300 and 3000°C, in particular of between 2400 and 2900°C, **characterised in that** the second layer is produced with a thickness of from 10 to 50%, in particular from 15 to 45%, of the entire thickness of the cathode block.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the graphitising step is carried out at a heating rate of between 90 and 200 K/h and/or at the graphitising temperature of between 2300 and 2900°C.
3. Method according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the coke comprises two types of coke that exhibit different volume change behaviour during carbonising and/or graphitising and/or cooling.
4. Method according to claim 3, **characterised in that** the cathode block is obtained so as to have a bulk density of more than 1.68 g/cm³, in particular of more than 1.71 g/cm³,
5. Method according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the entire cathode block is produced as a composite of graphite and hard material.
6. Method according to claim 5, **characterised in that** the cathode block contains, as the starting material, at least one additional carbonaceous material as the first and/or second layer.
7. Method according to one or more of claims 1 to 6, **characterised in that** a proportion of graphite and/or graphitised carbon in at least one layer of the cathode block is at least 60%, based on the total carbon content.
8. Method according to claim 7, **characterised in that** the proportion of graphite and/or graphitised carbon is at least 80%.

Revendications

1. Procédé destiné à la fabrication d'un bloc cathodique, lequel est conçu sous la forme d'un bloc à couches multiples et lequel présente les étapes suivantes : l'étape de la mise à disposition des ma-

- tériaux de départ, à savoir du coke et une poudre de matériau dur, comme par exemple le TiB_2 , ainsi que, le cas échéant, un matériau contenant du carbone, dans lequel une première couche contient du coke comme le matériau de départ et une deuxième couche, laquelle se présente sous la forme d'un matériau de départ, contient du coke comme le matériau de départ et un matériau dur, en particulier du TiB_2 , l'étape de mélange des matériaux de départ, l'étape de moulage d'un bloc cathodique, l'étape de la carbonisation et l'étape de la graphitisation ainsi que l'étape de refroidissement ; dans lequel l'étape de graphitisation est réalisée à des températures comprises entre 2300 °C et 3000 °C, en particulier entre 2400 °C et 2900 °C ; **caractérisé en ce que** la deuxième couche est fabriquée avec une épaisseur qui est comprise entre 10 % et 50 %, en particulier entre 15 % et 45 % par rapport à l'épaisseur totale du bloc cathodique.
- 5
- 10
- 15
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape de graphitisation est réalisée avec une vitesse de chauffage comprise entre 90 K/h et 200 K/h et/ou à la température de graphitisation comprise entre 2300 °C et 2900 °C.
- 25
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le coke comprend deux types de coke, lesquels possèdent un comportement différent de variation du volume pendant la carbonisation et/ou la graphitisation et/ou le refroidissement.
- 30
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le bloc cathodique est obtenu avec une masse volumique apparente de plus de 1,68 g/cm³, en particulier de plus de 1,71 g/cm³.
- 35
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la totalité du bloc cathodique est fabriquée sous la forme d'un composite composé de graphite et d'un matériau dur.
- 40
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le bloc cathodique contient, comme matériau de départ, tout au moins un autre matériau contenant du carbone qui se présente sous la forme de la première couche et/ou de la deuxième couche.
- 45
7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**une proportion de graphite et/ou de carbone graphité s'élève à tout au moins 60 %, mesurée par rapport à la teneur totale en carbone, dans tout au moins une couche du bloc cathodique.
- 50
- 55
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la proportion de graphite et/ou de carbone graphité s'élève à tout au moins 80 %.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 112006004078 [0004]
- US 4308115 A [0005]
- US 4376029 A [0005]
- CN 101158048 A [0005]