



(10) **DE 10 2010 038 665 A1** 2012.02.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 038 665.0**

(22) Anmeldetag: **29.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **02.02.2012**

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

(71) Anmelder:

SGL Carbon SE, 65203, Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:

**Kucher, Martin, Dr., 86199, Augsburg, DE; Tomala,
Janusz, Racibórz, PL; Hiltmann, Frank, Dr., 65830,
Kriftel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 60 01 236 A

US 43 08 114 A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks für eine Aluminium-Elektrolysezelle und einen Kathodenblock**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen. Erfindungsgemäß wird der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000°C, insbesondere zwischen 2400 und 2900°C durchgeführt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks für eine Aluminium-Elektrolysezelle und einen Kathodenblock.

[0002] Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium ist der Hall-Heroult-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.

[0003] 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. 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 Kryolithschmelzen 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.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein einfaches Verfahren zur Herstellung einer TiB_2 -Graphit-Komposit-Kathode anzugeben, die ge-

genüber Aluminiumschmelzen gut benetzbar ist und gute Verschleißigenschaften besitzt, sowie einen entsprechenden Kathodenblock.

[0007] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0008] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks weist die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen und ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000°C, insbesondere zwischen 2400 und 2900°C durchgeführt wird.

[0009] 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.

[0010] Im erfindungsgemäßen Temperaturbereich ist der Graphitierungsprozess so weit fortgeschritten, dass eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Materials gegeben ist.

[0011] 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.

[0012] Vorteilhaft kann eine Dauer der Temperaturbehandlung bis zu dem Zeitpunkt eines Beginns der Abkühlung 10 bis 28 Stunden betragen.

[0013] Es kann 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.

[0014] Alternativ kann es vorteilhaft sein, dass der Kathodenblock zumindest zwei Schichten aufweist, wobei die Kompositsschicht die zweite Schicht des Ka-

thodenblocks bildet. Diese zweite Schicht ist in direktem Kontakt zur Schmelze der Elektrolysezelle.

[0015] 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.

[0016] Vorteilhaft kann die zweite Schicht eine Höhe besitzen, 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.

[0017] 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.

[0018] Bevorzugt umfasst der Koks zwei Kokssorten, die ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens besitzen.

[0019] 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.

[0020] Bevorzugt verdichtet sich der Kohlenstoffanteil des Kathodenblocks zu einer Rohdichte von über $1,68 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von über $1,71 \text{ g/cm}^3$, insbesondere bis zu $1,75 \text{ g/cm}^3$.

[0021] 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.

[0022] Mit dieser Variante werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Graphitierungstemperatur in einem Bereich zwischen 2300 und 3000°C mit der Er-

höhung der Rohdichte des Kathodenblocks kombiniert. Dadurch wird vorteilhaft eine Folge der unvollständigen Graphitierung zumindest teilweise kompensiert.

[0023] Da die zweite Schicht wegen des Zusatzes an Hartmaterial nach einem Graphitieren immer eine hohe Rohdichte von beispielsweise über $1,80 \text{ g/cm}^3$ aufweist, ist es vorteilhaft, wenn die erste Schicht nach einem Graphitieren ebenfalls eine hohe Rohdichte von erfindungsgemäß über $1,68 \text{ g/cm}^3$ 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.

[0024] 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.

[0025] 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.-%.

[0026] 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

re zumindest 200% höher, insbesondere zumindest 300% höher. Somit ist bei spielsweise 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.-%.

[0027] 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.

[0028] Alternativ kann in zumindest einem beliebigen Temperaturintervall des erfindungsgemäßen Verfahrens statt der ersten Kokssorte die zweite Kokssorte eine stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweisen, wie oben für die erste Kokssorte beschrieben.

[0029] Bevorzugt ist zumindest eine der beiden Kokssorten ein Petrol- oder Steinkohlenteerpechkok.

[0030] 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%.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] Vorteilhafte Additive können Öl, wie Presshilfsöl, oder Stearinsäure sein. Diese erleichtern ein Mischen des Kokses und gegebenenfalls der weiteren Komponenten.

[0036] 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.

[0037] Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dass der Mehrfachschichtblock 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.

[0038] Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels erläutert.

[0039] Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen 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 entstehenden

de 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.

[0040] 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.

[0041] In einer weiteren Variante des Ausführungsbeispiels wird der Koksmischung Graphitpulver oder Kohlenstoffpartikel zugegeben.

[0042] Alle in der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zu der Erfindung beitragen. Die Erfindung beschränkt sich jedoch nicht auf die angegebenen Beispiele, sondern kann auch in Abwandlungen ausgeführt werden, die hier nicht konkret beschrieben sind.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 112006004078 [\[0004\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000°C, insbesondere zwischen 2400 und 2900°C durchgeführt wird.

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 einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenblock als Mehrschichtblock hergestellt wird, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterial Koks enthält und eine zweite Schicht als Ausgangsmaterial Koks und ein Hartmaterial, insbesondere TiB_2 , enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenblock als die erste und/oder zweite Schicht als Ausgangsmaterial zumindest ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Schicht mit einer Dicke hergestellt wird, die 10 bis 50%, insbesondere 15 bis 45%, der Gesamtdicke des Kathodenblocks beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, 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.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Graphit und/oder graphitiertem Kohlenstoff zumindest 80% beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen