

P.- 6.349.-



1948

Case 1.-

181285

181285

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 30 de diciembre de 1947, con el N.º 181.285

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de Doña Maria Lopez Casale, de nacionalidad española
residente en Madrid, calle de Vallehermoso, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE METALES POR ELECTROLISIS
EN BAÑO FUNDIDO".-

El presente invento se refiere a un procedimiento
para elaborar metal, sobre todo en forma de polvo, mediante
electrolisis en una fusión de sal, cuyo procedimiento se dis-
tingue en lo esencial, porque en el ánodo y a una temperatura,
5 en la que puede realizarse una reducción química, se reduce
una combinación metálica a metal, el cual se precipita en el
catodo.



181285

Se puede proceder, por ejemplo, elaborando un ánodo de una mezcla de mineral concentrado y carbón, con alquitran como medio de liga, electrolizando con este ánodo en un baño de cloruro de sodio y cloruro de potasa fundidos a una temperatura de 700°C. El proceso es, (probablemente) así: el mineral es reducido en parte a óxidos de hierro bajos, y en parte a hierro, y se presenta equilibrio cuando solamente una parte de mineral ha sido reducida a hierro metálico. En la electrólisis, el hierro formado, se disuelve, siendo llevado al cátodo, con lo que se separan también los gases formados en el proceso de reducción (óxido de carbono, anhídrido carbónico). Por consiguiente, el equilibrio es alterado de tal forma que continuamente se forma de nuevo hierro metálico. El hierro precipitado sobre el cátodo se hace cristalino y se amontona como una masa porosa que, observada al microscopio, se muestra como cristales de cantos afilados.

Por tanto, se puede elaborar, de esta manera, metal-pelva directamente de minerales, como por ejemplo, mineral altamente enriquecido, y combinaciones metálicas. Se evita la fundición del metal, por lo menos en la mayoría de los casos, y se puede partir de combinaciones más o menos impuras o de minerales más o menos puros; azufre, fósforo y silicio no son conducidos al cátodo, sino son oxidados y permanecen en la fusión o se evaporan en forma de gas, (SiO_2 , CS_2 , CO_2 , P_2O_5 , etc.) El producto obtenido es, además, de tal clase que, una vez separada la sal adherente o incluso, y con preparación adecuada, puede ser empleado directamente para fines metalúrgicos en pelva.



1948

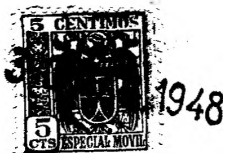
181285

De especial importancia es la elaboración de hierro y acero directamente del mineral. La elaboración inmediata de acero y hierro tiene ventajas señaladas en comparación con la fabricación en altos hornos con el necesario tratamiento subsiguiente. El proceso del horno alto, exige una temperatura de, aproximadamente, 1.400° C; el procedimiento, según el presente invento, una temperatura que en la mayoría de los casos, se encuentra entre 350^v900 ° C. El consumo de fuerza para la elaboración de hierro en bruto en altos hornos eléctricos, alcanza de 2,3 a 2,6 Kwh por kilogramo de hierro; en el caso presente 1,5 a 2 Kwh. El consumo de carbón para la fabricación de hierro en bruto una relación con el consumo de carbón para la elaboración de polvo de hierro electrolítico como 4 á 2,5 - 3.

El polvo obtenido puede utilizarse como tal o para fines metalúrgicos en polvo, pero también para la fabricación de acero. Esta última fabricación puede realizarse también según métodos metalúrgicos en polvo, por ejemplo, con presión de polvo al rojo con tratamiento mecánico posterior (forjado, laminado, etc.) pero así mismo, prensando las materias en barras o carriles con tratamiento posterior mecánico o no, en forma de laminación, estirado, etc.

Como material de partida, aparte de los óxidos, pueden utilizarse también otras combinaciones reducibles, por ejemplo: sulfuros y carbonatos.

Además, y mediante el procedimiento del presente invento, se puede elaborar directamente una aleación en forma de polvo, por ejemplo, acero inoxidable, estando contenidos los integrantes de la aleación en uno y el mismo ánodo e dis-



181285

tribuidos también, sobre dos o más ánodos; en este último caso pueden ser accionados diferentes ánodos con diferentes tensiones, o densidades de corriente.

Además, se puede elaborar con el procedimiento según el presente invento, carburo de metal directamente.

En el presente procedimiento los gases formados están cargados positivamente y pasan al cátodo. Con ello entran en contacto óxido de carbono y anhídrido carbónico con el polvo de metal precipitado, y si la temperatura es tan alta que el equilibrio se encuentra entre óxido de carbono y anhídrido carbónico, con un contenido de óxido de carbono suficientemente alto, empieza una carburación del polvo de metal.

También se puede fabricar aceros y otros metales con distintos contenidos de carbono directamente, y este contenido de carbono puede ser dosificado mediante regulación de las condiciones, en las que la electrólisis se lleva a cabo. A parte de por la temperatura la admisión de carbono es influenciada, entre otras causas, por el excedente de carbono en el ánodo, por la distancia entre ánodo y cátodo, así como por el tamaño del grano de los granos de metal precipitados.

Además, puede resultar ventajoso el que la fusión de sal consista en una mezcla de sal que sirva para carburar, por ejemplo: un baño de temple de asiento normal compuesto de cloruros alcalinos y cianuros alcalinos.

En la fabricación de metal duro puede partirse, por ejemplo, de óxido de cobalto, ácido tungstico y óxido de titanio o titanio metálico, así como de suficiente cantidad de carbono para la reducción. Eligiendo acertadamente tem-



181285

peraturas y contenido de carbono, los gases de reacción formados en el ánodo pueden recibir una cantidad lo suficientemente alta de óxido de carbono para carburar de los metales precipitados en el cátodo, los que pueden formar carburos.

5 Los metales citados pueden ser, naturalmente, sustituidos por otros metales que se usan en la fabricación de metales duros; así por ejemplo: puede sustituir el Ta, total o parcialmente, al W y Ni, Co.

10 La electrolisis puede aún embargo, realizarse también, no entrando en contacto el metal-polvo precipitado con los gases obtenidos en la electrolisis, obteniéndose un metal puro.

15 El invento no está vinculado al carbono como medio de reducción. El óxido de cromo es, por ejemplo, muy difícil de reducir, pudiendo ser adecuado, en tal caso, el usar aluminio-polvo, como medio de reducción, o ser mezclado en el ánodo, el cual reduce el óxido de cromo a cromo metálico que, a su vez, es conducido al cátodo por la vía electrolítica, formándose con ello óxido de aluminio, que
20 debe ser separado de una u otra forma, de la fusión. También para la reducción de óxido de titanio puede resultar conveniente un medio de reducción como aluminio.

25 Así mismo, pueden también convenir otros medios o métodos de reducción de forma que en ciertos casos es posible realizar la reducción, poniendo en contacto gases reductores, por ejemplo: óxido de carbono e hidrógeno, con la materia del ánodo.

En ciertos casos puede ser ventajoso mezclar en



1948 81285

el ánodo virutas u otro material, con la finalidad de aumentar la solidez o de ampliar la porosidad.

5 En todos los casos es de desear que los ánodos posean cierto grado de porosidad, para permitir la salida de los gases producidos en la reducción. Pero también pueden interesar otros métodos para conseguir porosidad y facilitar la salida de los gases.

10 Los ánodos pueden estar fabricados de una mezcla de una combinación metálica, medios de reducción y un medio de liga, por ejemplo: alquitrán. La mezcla se comprime en barras o carriles que son sometidos a un tratamiento de calor a temperaturas aumentadas por ejemplo: a una temperatura de 150 a 300°C, con lo que se consigue un carril con una solidez parecida a la del grafito. Los ánodos pueden ser
15 contruidos también según el método de Söderberg. Según este método, las masas, de las que han de ser elaborados los ánodos, son embutidas en tubos de metal que emergen de la fusión electrolítica. La masa es empujada hacia abajo, siendo poco a poco secada y sinterizada.

20 En cuanto a la composición del baño, desde puntos de vista prácticos, son apropiadas las sales halógenas de metales alcalinos o alcalino-térreos, habiéndose demostrado como especialmente aptos los cloruros y fluoruros de los metales sodio, potasio, litio y calcio. Añadiendo sales de
25 los metales que han de ser fabricados en forma de polvo, se obtiene generalmente el efecto que el polvo precipitado resulta de un grano más basto. El procedimiento no está, sin embargo, ligado en modo alguno, al empleo de sales halógenas



181285

sino que se pueden utilizar también, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalino-térreos, sean cianuros, boratos, fosfatos, etc. en mezclas adecuadas.

5 En ensayos fabricados la temperatura en el baño de fusión osciló entre 500 y 900°C, pero sin que el invento esté supeditado en modo alguno, a estos márgenes de temperatura. La temperatura empleada depende del metal que ha de ser elaborado en forma de polvo, del grueso deseado, del grano y de otros factores. Para la reducción de hierro con
10 carbono, la temperatura adecuada podría hallarse entre 600 y 900°C.

15 Ensayos llevados a cabo han demostrado que el proceso puede ser ejercido muy económicamente desde el punto de vista de la energía consumida. En la precipitación de hierro el aprovechamiento de corriente, por ejemplo, se encuentra entre 92 y 100 %, habiendo sido juzgado el hierro precipitado como de valor secundario.

20 El consumo de fluido ha sido antes indicado como de 2 Kw-hora o menos por kg. de hierro precipitado, si bien en ello no se ha tenido en cuenta que el baño de sal requiere cierta temperatura. En instalaciones de gran escala y con una ejecución acertada, la mayor parte de este calor debiera obtenerse de la energía que a base de la resistencia
25 química se desarrolla en el baño de fusión, junto con la que queda libre en el proceso de reducción.

La masa precipitada en el cátodo puede ser separada mediante dispositivos de raspadura, o sea empleando cátodos circulantes o en forma parecida o distinta. La masa

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



181285

raspada puede ser molida y lavada para separar la sal. Tam-
bién puede procederse, lavando el cátodo, dejando escurrir
el excedente de la fusión de sal y sumergiéndolo al rojo en
agua fría, quedando así la capa completamente dispersada,
5 obteniéndose directamente en forma de polvo los cristales
formados. Los cátodos pueden estar contruidos de chapas
delgadas que pueden ser levantadas fácilmente del baño, para
ser sumergidas en agua. La precipitación puede verificarse
hacia el fondo o hacia arriba. El recipiente electrolítico
10 puede estar unido al cátodo o formar él mismo el cátodo.

La precipitación en o cerca del cátodo no necesi-
ta tener la forma de polvo o esponja, sino que puede presen-
tar cualquier otra forma. Si la temperatura de la fusión
de sal es sostenida más alta que el punto de fusión del me-
tal a precipitar, se obtiene, naturalmente, el metal en forma
15 de una fusión. Lo esencial es que la materia de partida se
compenga de combinaciones de metales y que se realice una re-
ducción en el ánodo, con lo que se obliga al metal en forma
de iones a pasar a la fusión, para ser conducido al cátodo
20 a través de ésta.

A continuación serán descritos algunos de los en-
sayos verificados.

E J E M P L O 1º. Elaboración de acero-polvo I.

25 Mineral concentrado finamente molido con tal canti-
dad de grafito melido que éste sobrepasó en un 20% la cantidad
de carbono que teóricamente es necesaria para la reducción del
mineral concentrado a hierro con la formación de óxido de car-
bono. El mencionado conjunto de mineral concentrado y polvo

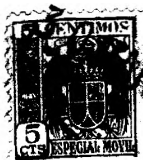


181285

de carbono fué amasado entonces en una máquina mezcladora con alquitrán de hulla hasta lograr una mezcla íntima, la que fué prensada en una barra redonda que fué recalentada aproximadamente a 200°C. En el recipiente electrolítico, que al mismo tiempo formaba el cátodo, fué tratado con una mezcla del 44% de cloruro de sodio y 56% de cloruro de potasa, y recalentado hasta aproximadamente 700°C. El ánodo fué colocado en el centro del recipiente. Al principio se separaron productos de color de alquitrán. Al subir la temperatura del ánodo hasta aproximadamente 650°C., empezó un desarrollo de óxido de carbono y anhídrido carbonico. La electrolisis de fusión fué puesta en marcha, aumentando fuertemente el desprendimiento de gas. El ensayo duro unas dos horas, la intensidad de la corriente era de 20 ampere y la tensión de las celdas 1.3 - 1,7 voltios. La cantidad de polvo obtenido después del lavado, fué de 38,5 g. el aprovechamiento de corriente 92,6 %, calculada sobre hierro de segunda calidad, y el contenido de carbono en el polvo 1,2%. El ánodo quedó, al terminar la electrolisis, recubierto de una fina capa de carbono, lo que dejó ver que el exceso de carbono era innecesariamente alto.

E J E M P L O 2º. Elaboración de acero-polvo II.

El mismo ánodo e igual disposición como en el ejemplo I, fueron empleados pero con adición de cloruro de hierro y cloruro de magnesio en la fusión de sal. Se obtuvo un polvo de baste granulado (parecido a la arena de mar). El contenido de carbono en el polvo importó 0,9 %.



181285

EJEMPLO 3º. Elaboración de acero-polvo III.

Se emplearon el mismo ánodo e igual disposición como en el ejemplo 1º, pero con distancia menor entre ánodo y cátodo. El contenido de carbono en el polvo fué de 1,5 %.

5 EJEMPLO 4º. Elaboración de níquel.

Se mezclaron 16% de carbono y 84% de óxido de níquel con alquitrán como medio de liga, formando un ánodo que fué sometido a un tratamiento de calor con 200 a 300°C., con lo que obtuvo la suficiente solidez. A continuación se procedió con este ánodo, a la electrólisis en una fusión de sal compuesta de 44% de Na Cl y 56% de KCl a una temperatura de 670 a 700°C. El metal-polvo precipitado que era muy puro y finamente cristalino, no estaba adherido al cátodo, sino que se posó en el fondo del recipiente electrolítico, acumulándose allí. El aprovechamiento de corriente alcanzó 97,5%. A causa de la resistencia Ohmica, relativamente alta en el ánodo, la tensión de las celdas alcanzó de 3,2 a 3,8 voltios. Reemplazando el grafito empleado con otro grafito mejor conductor, por ejemplo, grafito de alquitrán, puede ser disminuida la resistencia en el ánodo y con ello también la tensión de las celdas.

15 EJEMPLO 5º. Elaboración de cromo-polvo.

Se mezclaron óxidos de cromo y grafitos, siendo prensados, como arriba descrito. La temperatura fué de 800 a 850°C. El baño estaba compuesto de 44% de cloruro sódico y 56% de cloruro potásico. La intensidad de la corriente fué de 13 a 15 amperios, la tensión de celdas de 2 a 3 voltios. El polvo obtenido era de muy fina granulación. En forma pare-



181285

5 cida puede elaborarse carburo de cromo. El procedimiento puede verificarse, naturalmente, en presencia de una atmósfera indiferente o reductora, pero esto no es necesario, por lo menos en una serie de casos, habiendo sido realizados los ensayos arriba indicados sin adoptar medidas de precaución.

Generalmente la fusión no tiene influencia sobre el proceso, si bien puede ocurrir que la tenga en algún caso.

10 La cantidad empleada de medios de reducción puede variar, como es natural y no queda sujeta a un excedente del 20%.

Pueden emplearse los llamados electrodos bipolares, y estos están incluidos en las expresiones "ánodo" y "cátodo".

15 La expresión "metal" incluye también aleaciones entre metales, (por ejemplo acero inoxidable) aleaciones con carbono, (por ejemplo acero, carburos), y el metal puede ser conseguido también con mayor o menor densidad desde polvo e esponja hasta una forma más compacta, en todo caso fluida.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suecia el 18 de diciembre de 1945, bajo el número 9.756/45, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial, y a los derribados de los Decretos de Moratoria del 7 de febrero y 4 de julio de 1947.

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención



181285

en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para elaborar mediante electrólisis en baño de sales fundidas, metal especialmente en forma de polvo, que se distingue porque en el ánodo y a una temperatura a la que puede efectuarse una reducción química, se reduce una combinación metálica a metal, que es precipitado en el cátodo.

10 2.- Procedimiento según reivindicación 1, que se distingue porque se electroliza con un ánodo que contiene una combinación metálica reducible y un medio reductor.

3.- Procedimiento según reivindicación 2, que se distingue porque el medio reductor es el carbono.

15 4.- Procedimiento según reivindicación 3, que se distingue porque se electroliza con un ánodo que contiene mineral de hierro y carbono.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, que se distingue, porque se electroliza con un ánodo que está compuesto de una mezcla de una combinación metálica finamente distribuida, de un medio de reducción finamente distribuido, y de un medio de liga, siendo formado y sometido a un tratamiento de calor.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-4, que se distingue, porque se electroliza con un ánodo, en el que una mezcla de una combinación metálica finamente distribuida y de un medio de reducción finamente distribuido, adjuntando en todo caso un medio de liga, es introducida escalonada o continuamente hacia abajo dentro del baño de fusión electrolítico.



181285

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-6, en la elaboración de aleaciones, que se distingue, porque se electroliza con un ánodo que contiene todos aquellos componentes metálicos de aleación que deben encontrarse en el polvo elaborado.

10 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-6 en la elaboración de aleaciones, que se distingue, porque se electroliza con dos o mas ánodos que contienen distintos componentes de aleación, siendo accionados los ánodos, en todo caso, con tensiones distintas y/o densidades de corriente.

15 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-8, para la elaboración de carburos metálicos, que se distingue, porque se efectua una carburación en el cátodo, por ejemplo, mediante gases que contengan carbono, o, por ejemplo, mediante gases con contenido de carbón producidos en el ánodo por reducción.

20 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-9, que se distingue, porque se electroliza con ánodos que contienen una materia, por ejemplo, virutas, con la finalidad de aumentar la solidez y, o de ampliar la porosidad.

25 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-10, que se distingue, porque la electrólisis se efectua en un baño de sales haloidicas, cianuros, boratos o fosfatos fundidos de uno o varios de los metales alcalinos e alcalino-térreos.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-11, que se distingue, porque la electrólisis se lleva a



181285

cabo a temperaturas del baño que están por debajo del punto de fusión de la aleación de metales a elaborar, del carburo a elaborar, etc.

5 13.- Procedimiento según reivindicación 2, que se distingue, porque la electrolisis para la fabricación de hierro y acero es llevada a cabo, empleando carbono como medio de reducción a una temperatura de baño de 600 a 1000°C.

10 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-13, que se distingue, porque el polvo obtenido según métodos metalúrgicos en polvo, en todo caso para la fabricación directa de acero, continua siendo trabajado.

15 15.- Procedimiento en lo esencial descrito en lo que antecede.

16.- Un procedimiento para la obtención de metales por electrolisis en baño fundido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

30 MAR. 1948

NO LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder

NOTA.

181285

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de una Patente de Invención son los siguientes:

1º - Procedimiento para elaborar mediante electrolisis en baño de sales fundidas, metal especialmente en forma de polvo, que se distingue porque en el ánodo y a una temperatura a la que puede efectuarse una reducción química, se reduce una combinación metálica a metal, que es precipitado en el cátodo.

2º - Procedimiento según reivindicación 1, que se distingue porque se electroliza con un ánodo que contiene una combinación metálica reducible y un medio reductor.

3º - Procedimiento según reivindicación 2, que se distingue porque el medio reductor es el carbono.

4º - Procedimiento según reivindicación 3, que se distingue porque se electroliza con un ánodo que contiene mineral de hierro y carbono.

5º - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, que se distingue porque se electroliza con un ánodo que está compuesto de una mezcla de una combinación metálica finamente distribuida de un medio de reducción finamente distribuido, y de un medio de liga, siendo formado y sometido a un tratamiento de calor.

6º - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4 que se distingue, por que se electroliza con un ánodo, en el que una mezcla de una unión de metales finamente distribuida y de un medio de reducción finamente distribuido, ajustado en todo caso un medio de liga, es introducida escalonada o continuamente hacia abajo dentro del baño de fusión electrolítico.

7º - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-6 en la elaboración de aleaciones, que se distingue, porque se electrolizan con un ánodo que contiene todos aquellos componentes metálicos de aleación que deben encontrarse en el polvo elaborado.

..../...

89 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-6 en la elaboración de aleaciones, que se distingue, porque se electroliza con dos o más ánodos que contienen distintos componentes de aleación, siendo accionados los ánodos, en todo caso, con tensiones distintas y/o densidades de corriente.

90 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2-8, para la elaboración de carburos metálicos, que se distingue, porque se efectúa una carburación en el cátodo, por ejemplo, mediante gases que contengan carbono, o, por ejemplo, mediante gases con contenido de carbón producidos en el ánodo por reducción.

10 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9 que se distingue, porque se electroliza con ánodos que contienen una materia, por ejemplo, virutas, con la finalidad de aumentar la solidez, de ampliar la porosidad o de otras cosas.

11 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizado porque la electrolisis se efectúa en un baño de sales alóideas, cianuros, boratos o fosfatos fundidos de uno o varios de los metales alcalinos o alcalino-férreos.

12 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 11 caracterizado porque la electrolisis se lleva a cabo a temperaturas del baño que están por debajo del punto de fusión de la aleación de metales a elaborar, del carburo a elaborar, etc.

13 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 29, caracterizado porque la electrolisis para la fabricación del hierro y acero se lleva a cabo empleando carbono como agente de reducción a una temperatura de baño de 600 a 1000°C.

14 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 13, caracterizado porque el polvo obtenido según los métodos metalúrgicos para el trabajo de los metales-polvo, en todo caso para la fabricación directa de acero, continúa siendo tratada.

15 - Un procedimiento en lo esencial como se ha descrito en lo que antecede.

~~16 - Un producto elaborado mediante el procedimiento y según una de las reivindicaciones 1 a 14.~~

16 - Un procedimiento para la obtención de metales
por electrolisis en baño fundido.

Madrid, 30 DIC. 1947

Alberto de Elzaburu

Por F. P. G. G.

