



1950

Solicitud de PATENTE DE INVENCION

193309

193309

Memoria Descriptiva

sobre

"PERFECCIONAMIENTO EN EL REFINADO ELECTROLITICO DEL ALUMINIO", POR
VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,

a favor de

COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTROMETALLURGIQUES ALAIS,
FROGES ET CAMARGUE, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS,
(Francia), 23 Rue Balzac.

Prioridad: de la Francesa de 13 de Junio de 1949 nº 573,756

5 - Se prepara el aluminio refinado de 99,99 %, por electrolisis en una celda que contiene tres capas superpuestas. La capa inferior, que constituye el ánodo, es por lo general una aleación de aluminio comercial con un metal pesado, por ejemplo, el cobre. A la misma se superpone una capa de baño fundido que constituye el electrolito; encima de este electrolito sobrenada la capa catódica de aluminio refinado, en la que está inmerso un electrodo de grafito. El electrolito debe tener un punto de fusión y una densidad bien determinados; además, debe ser

10 -



193309

selectivo, es decir que debe permitir la separación de aluminio refinado purísimo.

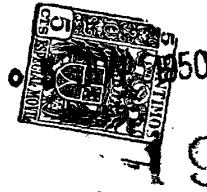
5 - Ha sido propuesto utilizar como electrolito una mezcla de cloruro de bario con fluoruro de aluminio y fluoruro de sodio; siendo la proporción de AlF^3 respecto á NaF más importante que en la criolita, ha sido propuesto también añadir á este baño un poco de cloruro de sodio para aumentar su estabilidad. Se utilizan industrialmente baños de electrolisis que tienen, por ejemplo, la siguiente
10 - composición:

AlF^3	=	20 %	en peso
NaF	=	15 %	" "
$NaCl$	=	5 %	" "
$BaCl^2$	=	60 %	" "

15 - Esta clase de baños ofrece varios inconvenientes.

La parte inferior de los electrodos de grafito, que están inmersos en el cátodo de aluminio refinado líquido, queda atacada por el sodio. Se forma una capa aislante que impide el paso de la corriente. Si no se raspa á tiempo esta
20 - capa, la corriente arriesga sobre-cargar peligrosamente los otros electrodos. Frecuentemente es preciso efectuar este raspamiento cada dos días.

El fluoruro de aluminio se evapora, preferiblemente á los otros constituyentes. Luego es preciso corregir la composición del baño por adiciones regulares de una
25 - mezcla de sales ricas de fluoruro de aluminio. Para una cuba de 14.000 amperios, por ejemplo, es preciso introducir cada tres días cerca de 15 kg. de $BaCl^2$, 15 kg. de AlF^3 y 5 kg. de $NaCl$. Ahora bien, esta mezcla, que funde á más de
30 - 800 °, es muy inestable y, por consiguiente, no puede ser



depurada antes por electrolisis en una cuba de alimentaci6n. Pues el fluoruro de aluminio es impuro, es preciso utilizar un modo especial de depuraci6n que necesita el transvasamiento de notables vol6menes de ba6o liquido.

5 - Los ladrillos de magnesia del revestimiento lateral de la cuba quedan atacados r6pidamente, particularmente al nivel superior del ba6o, en la zona rica de sodio libre. Adem6s, el ataque del revestimiento queda acelerada por el hecho siguiente: la composici6n del ba6o es tal que
10 - la temperatura de solidificaci6n final es muy inferior 6 la temperatura de solidificaci6n inicial. La temperatura de solidificaci6n inicial es de cerca de 700 ° y las cubas funcionan entre 750 y 800 °. Ahora bien, ciertas porciones del ba6o quedan liquidas hasta 630 °. Las mismas se infiltran entonces en las hendiduras del revestimiento hasta la
15 - superficie isot6rmica correspondiente 6 esta temperatura. Eso produce un ataque profundo de la mamposteria, particularmente cuando el aislamiento calorifugo de la cuba es notable.

20 - Por 6ltimo, el metal refinado en las cubas que utilizan este electrolito, es muchas veces gaseoso.

La solicitante ha descubierto (y eso constituye el fundamento del procedimiento objeto del presente invento) que el refinado del aluminio es posible, y que los inconvenientes anteriores quedan evitados y muy reducidos por
25 - un electrolito que consiste en fluoruros y cloruros de metales alcalino-terrosos y de aluminio; opuestamente 6 los electrolitos conocidos, el mismo no contiene ning6n metal alcalino, particularmente el sodio.

30 - Estos ba6os permiten hacer funcionar las cubas 6



la temperatura habitual, es decir a 780-800 °, con rendimientos eléctricos iguales a los de las cubas ordinarias. El aluminio refinado producido es, al menos, tan puro como el que se obtiene con los baños de electrolisis; conocidos.

5 - Se pueden utilizar, por ejemplo, baños de electrolisis que tienen las siguientes composiciones:

BaCl ²40 hasta 45 %
CaF ²18 hasta 28 %
AlF ³25 hasta 35 %
BaF ² , MgF ² , óxidos..	5 %

10 - Una composición de baño, satisfactoria, es, por ejemplo, la siguiente:

BaCl ²45 %
CaF ²20 %
AlF ³30 %
BaF ² , MgF ² , óxidos.....	5 %

15 - Este baño es estable y conserva su composición durante la electrolisis.

20 - Para que el baño sea selectivo, es preciso que la proporción de fluoruro de aluminio no sea muy inferior a la proporción de fluoruro de calcio, pues si el baño contiene insuficientemente fluoruro de aluminio, se arriesgan depósitos de calcio o de bario al cátodo.

25 † Sin embargo, un baño que tenga, a título de ejemplo, la siguiente composición, permite obtener aluminio refinado de 99,99 %.

BaCl ²42 %
CaF ²28 %
AlF ³25 %
BaF ² , MgF ² , óxidos	5 %

30 -



193309

Por otra parte, una cuba ha funcionado durante varias semanas con un baño más rico de AlF^3 , por ejemplo, con un baño que tiene la siguiente composición:

5	-	$BaCl^2$	42 %
		CaF^2	18 %
		AlF^3	35 %
		BaF^2 , MgF^2 , óxidos ..	5 %

10 - Pero, a la larga, esta cuba ha perdido fluoruro de aluminio y su baño se ha estabilizado á la composición indicada en primer lugar (30 % de AlF^3).

De una manera general, los baños clorofluorurados, o simplemente fluorurados, que no contienen metales alcalinos, y particularmente que no contienen sodio, con arreglo al presente invento, ofrecen las ventajas siguientes:

15 - Hay poco depósito en la cara inferior de los electrodos de grafito inmersidos en el aluminio líquido catódico. El número de operaciones de raspadura de los electrodos queda reducido en dos tercios. El contacto aluminio-grafito es mejor y se puede ganar cerca de 0,2 voltio de tensión
20 - cuando la densidad de corriente es, por ejemplo, de 3,5 amperios por cm^2 en el grafito. El consumo de electrodo queda reducido, particularmente, si se toma la precaución de impregnar el grafito con el electrolito fundido.

25 - El baño es muy estable y el consumo total de productos clorofluorurados es igual á 60 o 70 % solamente del total de los consumos indicados anteriormente para el baño ordinario, o sea 7 hasta 8,5 kg, por día en vez de 12 kg. para una cuba de 14.000 amperios. Además, la composición del baño queda constante en el tiempo, lo que permite alimentar
30 - la cuba con un producto que tenga exactamente la misma



93309

composición, eventualmente refundido previamente y depurado electrolíticamente en una cuba de alimentación que funciona como las otras cubas.

5 - El revestimiento de la cuba queda atacado menos rápidamente. Eso se explica, por una parte, por la ausencia de sodio. Se observa, en efecto, que al nivel superior del electrolito, los ladrillos son menos profundamente roídos que los ladrillos correspondientes de las cubas ordinarias.

10 - La temperatura bastante alta de solidificación final (680° en vez de 630° con el baño ordinario) explica, por otra parte, que las infiltraciones del baño sin sodio en las hendiduras de la mampostería son menos profundas que en las cubas ordinarias. Entonces, se pueden construir cubas fuertemente aisladas térmicamente (por consiguiente, cubas de baja densidad de corriente, de baja tensión a las bornas y de pequeño consumo específico de KWH) sin arriesgar una destrucción prematura del revestimiento de magnesia.

15 - El aluminio refinado de una cuba de baño sin sodio es menos frecuentemente gaseoso que el aluminio refinado de una cuba ordinaria. Además, las cubas de baño sin sodio pueden ir alimentadas con productos clorofluorados o fluorados fundidos previamente, lo que evita la influencia dañosa de la humedad que se introduce inevitablemente durante la alimentación de las cubas ordinarias con productos clorofluorados pulverulentos, pues el fluoruro de aluminio, particularmente, contiene siempre una cierta cantidad de agua.

N O T A

20 - En resumen; la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25 - 1ª.- Perfeccionamiento que comprende un baño de elec-

30 -



193309

trolisis para el procedimiento de refinado del aluminio por electrolisis con tres capas sobrepuestas, caracterizado por el hecho de que consiste en fluoruros y cloruros de metales alcalino-terrosos y de aluminio.

5 - 2a.- Perfeccionamiento, según la reivindicación la, caracterizado porque el baño de electrolisis consta de las siguientes composiciones:

- BaCl²40 hasta 45 %
- CaF²18 hasta 28 %
- AlF³25 hasta 35 %
- BaF², MgF², oxido..... 5 %

10 -

y más particularmente de la siguiente composición:

- BaCl² 45 %
- CaF² 20 %
- AlF³ 30 %
- BaF, MgF, oxido..... 5 %

15 -

3a.- PERFECCIONAMIENTO EN EL REFINADO ELECTROLITICO DEL ALUMINIO.

20 - Según se describe en la presente memoria que consta de siete hojas escritas a máquina.

Madrid, 5 de Junio de 1.950
Francisco Javier Plaza
P. P.