

306248

17 MAY 1965

P.- 27.961

BF/NS 18595
Case 3626
Rehecha I



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 20 de noviembre de 1.964, con el núm. 306.248.

e n

E S P A Ñ A

por, VEINTE años

a nombre de THE BRITISH ALUMINIUM COMPANY LIMITED, entidad
británica, establecida en Norfolk House, St. James's Square,
Londres, Inglaterra, por:

" UN DISPOSITIVO DE CUBA ELECTROLITICA PARA LA PRODUCCION
DE ALUMINIO "

Este invento se refiere a mejoras en cubas electro-
líticas y estructuras catódicas para ellas.

La cuba electrolítica en uso comercial corriente
5 hoy día para la preparación de aluminio es del diseño clási-
co de Hall-Heroult y utiliza ánodos de carbono y un fondo -
sustancialmente plano revestido de carbono que actúa como -
parte del sistema catódico. En la producción de aluminio por
reducción electrolítica de alúmina se usa un electrolito que
consiste fundamentalmente en criolita fundida con alúmina -

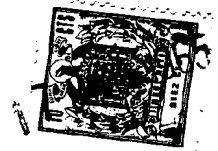


disuelta y que puede contener otros materiales tales como es-
pato fluor. El aluminio fundido resultante de la reducción
de alúmina se acumula como un charco de metal fundido sobre
el fondo revestido de carbono y actúa a manera de cátodo me-
tálico líquido. Los ánodos de carbono se extienden en el in-
terior de la cuba desde arriba y establecen contacto con el
electrolito. Barras colectoras de corriente, usualmente de
acero, están empotradas en el fondo revestido de carbono y
completan la conexión al sistema catódico.

Los efectos electromagnéticos y la circulación del
baño hacen que el cátodo metálico líquido varíe en espesor
y límite necesariamente la disminución del distanciamiento
entre polos, es decir la distancia de ánodo a cátodo. Pues-
to que se pierde potencia en el electrolito interpuesto en-
tre el ánodo y el cátodo, las limitaciones en el estrecha-
miento del distanciamiento de ánodo a cátodo limitan también
las probabilidades de logro de máximo rendimiento de poten-
cia y limitan la capacidad para mejorar el funcionamiento -
de la cuba electrolítica.

De acuerdo con el presente invento se ha provisto
una estructura catódica para uso en una cuba electrolítica
en que la estructura tiene una superficie destinada a esta-
blecer contacto con constituyentes de cuba fundidos cuya su-
perficie está formada a partir de una mezcla de una sustan-
cia dura refractaria y al menos el 5% de carbono y que pue-
de humedecerse con aluminio fundido y tiene una expansión -
catódica menor de aproximadamente el 3%.

De acuerdo con el presente invento se ha provisto
además una cuba electrolítica para la producción de aluminio
que comprende un cuerpo que define un recipiente, un siste



ma anódico que incluye al menos un ánodo y un sistema catódico que comprende una estructura catódica dispuesta dentro de dicho receptáculo y destinada a ser expuesta a los constituyentes de cuba fundidos durante el funcionamiento de la cuba, incluyendo dicha estructura catódica al menos una superficie de contacto de constituyente fundido, con drenaje, formado a partir de un material de cátodo compuesto que tiene una expansión catódica menor de aproximadamente el 3% y que puede ser mojado por aluminio fundido, comprendiendo el material de cátodo compuesto una mezcla de sustancia dura refractaria y al menos aproximadamente el 5% de carbono.

Así, al fondo sustancialmente plano y revestido de carbono de la cuba convencional es sustituido por al menos una estructura catódica con drenaje mojable por aluminio fundido. La parte superior o superficie de contacto de constituyente fundido de la estructura catódica está compuesta por un nuevo material de cátodo que posee buena conductividad eléctrica, buena estabilidad dimensional bajo las condiciones catódicas en una cuba electrolítica y mojable por aluminio fundido. La nueva mezcla catódica se designa aquí como "mezcla catódica compuesta" que comprende una mezcla de "sustancia dura refractaria" y al menos aproximadamente el 5% de carbono. El material catódico compuesto está caracterizado por ser mojable por aluminio fundido y por tener un alto grado de estabilidad dimensional. La estabilidad dimensional está representada por una expansión catódica máxima y el material de cátodo compuesto de acuerdo con el invento tiene una expansión catódica menor que aproximadamente el 3% y preferiblemente menor del 1,5%. Los materiales que tienen una expansión catódica excesivamente -



elevada, por ejemplo superior a aproximadamente el 3%, no poseen el grado de estabilidad necesario para cubas electro-líticas que funcionen con distancias entre polos cortas.

5 La expansión catódica, en cuanto se hace referen-
cia a ella en la memoria y en las reivindicaciones, es una
medida determinada mediante el siguiente procedimiento de -
ensayo:

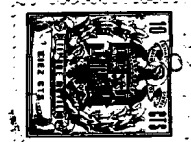
10 Se preparan muestras del material a ser ensayado
en forma de cilindros de 25,4 a 50,8 mm. de diámetro y de -
76,2 a 152,4 mm. de longitud, por compactación. La fuerza -
de compactación empleada para hacer las muestras es parale -
la al eje longitudinal de las muestras. Se calientan las -
muestras gradualmente hasta $985^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}$ y se sumergen en -
atmósfera inerte a una profundidad conocida dentro de un -
15 electrolito que también es mantenido a esa temperatura por
toda la duración del ensayo. Con la muestra como cátodo se
hace pasar corriente continua a través de ella equivalente
a 0,93 amperios por centímetro cuadrado de área superficial
lateral sumergida de la muestra, durante dos horas. Tras el
20 período de acción electrolítica se limpia inmediatamente -
la muestra del baño adherido sobre las superficies laterales.
El porcentaje de aumento en diámetro medio se da como el -
porcentaje de expansión catódica para el material. El elec-
trolito usado en el ensayo tiene la siguiente composición:
25 criolita sódica 62,5%; fluoruro de potasio 5,7%; fluoruro -
sódico 25,2% y alúmina 6,6%. Deberá usarse electrolito sufi-
ciente para que el contenido en alúmina no disminuya por de-
bajo del 3% durante el ensayo. La expansión catódica medida
por éste procedimiento de ensayo sobre muestras individuales
30 puede variar dentro de $\pm 10\%$ de la expansión catódica media



determinada a partir de ensayos de diversas muestras del mismo material.

Tal como aquí se usa, el término "sustancia dura refractaria" se define como un material que: (1) es mojable por aluminio fundido bajo las condiciones de funcionamiento de la cuba electrolítica, (2) es de baja solubilidad en aluminio fundido y en criolita fundida, (3) tiene una conductividad eléctrica al menos moderadamente buena y, (4) es sustancialmente estable dimensionalmente en una estructura catódica en una cuba electrolítica. Entre las sustancias duras refractarias, de acuerdo con el invento, se incluyen "metales duros refractarios" compatibles y mezclas de metales duros refractarios así como mezclas que contengan metales duros refractarios y compuestos de aluminio tales como boruros, nitruros, carburos, etc., compuestos de metales del grupo de las tierras raras, cromo y combinaciones de los anteriores. Como es sabido en la técnica, la expresión "metales duros refractarios" se refiere a los carburos, boruros, siliciuros y nitruros de los metales de transición de los grupos cuarto a sexto, (Tabla Periódica de los Átomos de Hubbard). Entre las sustancias duras refractarias preferidas se incluyen los boruros y carburos de titanio y circonio y mezclas de ellos.

Las sustancias duras refractarias existentes en el comercio contienen frecuentemente hasta el 1/2% de carbono en forma de impurezas. Esto se considera en la técnica una sustancia dura refractaria pura. Una contribución significativa de este invento consiste en que la cantidad de sustancias dura refractaria en una estructura catódica puede ser disminuída, virtualmente sin sacrificio de la función



de la sustancia dura refractaria. Por otra parte, el compo-
nente carbono proporciona numerosas ventajas. Por ejemplo,
la presencia de carbono en las composiciones de este inven-
to aumenta la resistencia de la estructura catódica en su -
conjunto y mejora en muchos aspectos sus características eléc-
tricas.

En una cuba electrolítica que tiene un cátodo mojado y con drenaje de acuerdo con el invento, la estabilidad dimensional de la estructura de cátodo es esencial y crítica para su funcionamiento satisfactorio. Las cubas electrolíticas que usan cátodos mojados y con drenaje representan teóricamente una gran mejora sobre las cubas convencionales. Por drenaje de la superficie de cátodo, de manera que solo una delgada película de aluminio fundido permanezca en contacto con el cátodo y funcione como parte del circuito eléctrico, es posible emplear un distanciamiento de ánodo a cátodo muy corto y mantener al propio tiempo un alto rendimiento de corriente. Pueden reducirse las pérdidas de potencia disminuyendo la resistencia eléctrica en la cuba. La resistencia eléctrica puede disminuirse, sin sacrificar rendimiento de corriente, disminuyendo la distancia entre polos y disminuyendo con ello la pérdida de tensión debido a la resistencia del electrolito (ya que entre el ánodo y el cátodo hay interpuesto menos electrolito). El aluminio producido en la cuba de cátodo mojado y con drenaje por la electrolisis de alúmina es drenado de la superficie de cátodo de manera que solamente subsiste de él una película delgada sustancialmente uniforme de metal fundido, ya que la superficie es mojabla por aluminio fundido, es decir el aluminio fundido se adhiere como líquido a la superficie sólida. El aluminio -



fundido drenado de la superficie del cátodo se recoge en un charco o pocillo en un área de recogida de metal fundido si tuada de manera que el charco de metal fundido no constituye una parte esencial del sistema eléctrico, es decir que -
5 el charco de metal fundido no es esencial para conducir corriente de cátodo desde la cuba, y el pocillo puede ser periódicamente sangrado de aluminio hasta sequedad, si así se desea, sin que resulte afectado perjudicialmente el funcionamiento de la cuba en modo alguno.

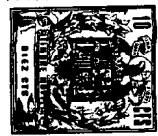
10 Con objeto de lograr el máximo beneficio de las mejoras obtenibles en potencia a partir de cubas de cátodo mojado y con drenaje, es necesario que tales cubas sean capaces de funcionar con distancias de ánodo a cátodo relativamente cortas, de modo que puedan disminuirse los requisitos de tensión de funcionamiento y de potencia. No obstante,
15 una dificultad de consideración para funcionar con distancias entre polos cortas es la inestabilidad, bajo las condiciones de funcionamiento de la cuba, de los materiales estructurales de cátodo corrientes. Otro requisito, además del de estabilidad dimensional, para permitir el uso de distancias -
20 entre polos cortas es que la superficie de cátodo debe poder ser mojada por aluminio fundido bajo las condiciones de funcionamiento de la cuba. Si la superficie de cátodo no es mojada por aluminio fundido, el metal producido de la electro-
25 lisis de alúmina permanece en forma de pequeñas gotitas o glóbulos que poseen una gran área superficial. Las finas gotitas son sumamente reactivas y, dado que la reacción de reducción de alúmina es reversible, las gotitas sumamente reactivas volverían a reaccionar con el electrolito y/o -
30 los gases del ánodo. Por consiguiente, el rendimiento de la



operación electrolítica en una cuba de cátodo con drenaje -
con una superficie de cátodo no mojable sería tan bajo que
haría impracticable el procedimiento. Las cubas convenciona
les que utilizan un cátodo de carbono que no es mojado por
5 el aluminio fundido en las condiciones de funcionamiento de
la cuba, sólo pueden hacerse funcionar correctamente si se
mantiene un gran charco de metal fundido en contacto con la
superficie de carbono de modo que las gotitas de metal fun
dido producidas puedan recogerse en el charco o capa que tie
10 ne un área superficial considerablemente menor que la de las
gotitas y que tiene un potencial de contrarreacción adecuada
mente bajo. No obstante, como se ha indicado en lo que ante
cede, el mantenimiento de una capa de metal fundido relati
vamente gruesa como en las cubas convencionales excluye el
15 uso de distancias entre polos cortas debido a la variación
en espesor en el cátodo de metal líquido provocada por los
efectos electromagnéticos y otros y a la incapacidad para -
mantener un distanciamiento predeterminado pequeño de ánodo
a cátodo sin correr el riesgo de formación de arco o de cor
20 tocircuito.

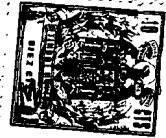
La cuba de cátodo humedecido y con drenaje del in
vento soslaya las dificultades antes mencionadas proporcio
nando una estructura de cátodo que, al mismo tiempo, es ade
cuadamente estable dimensionalmente y puede ser mojada por
25 aluminio fundido en las condiciones de funcionamiento de la
cuba. Puesto que la superficie de cátodo de esta cuba elec
trolítica es mojada por aluminio fundido, puede mantenerse
un alto rendimiento de corriente para distancias entre polos
cortas, debido a que el aluminio se deposita en forma de pe
30 lícula de metal fundido sobre la estructura catódica y drena

000248



a una zona de recogida. Así, una característica del invento es la capacidad para conseguir un alto rendimiento de corriente al tiempo que se funciona con distancias entre polos considerablemente menores que las que hasta el presente habían sido prácticas para las cubas de reducción de alúmina. Por ejemplo, mientras que las cubas convencionales del tipo de Hall-Heroult de fondo de carbono, usan típicamente un distanciamiento de ánodo a cátodo de 38,1 a 63,5 mm., las cubas electrolíticas de acuerdo con el invento pueden ser hechas funcionar con distancias entre polos de 12,7 a 25,4 mm. o menores y seguir conservando rendimientos de corriente del 80%, el 85% ó superiores. Es creencia corriente en la técnica que solamente podrían obtenerse altos rendimientos de corriente, es decir por encima del 80%, para distancias de ánodo a cátodo aumentadas. La capacidad de la cuba electrolítica de acuerdo con el invento para proporcionar un alto rendimiento de corriente para distancias de ánodo a cátodo pequeñas, es una clara indicación del valor del invento.

Un método de drenar la superficie de cátodo de modo que se deje solamente una película sustancialmente delgada sobre ella, consiste en dar pendiente a la estructura catódica de modo que el aluminio fundido que se produce pueda correr por la superficie de cátodo de una manera predeterminada. Por supuesto, dentro del alcance del invento pueden emplearse otras técnicas para drenar la superficie de cátodo. Por ejemplo, la superficie de cátodo puede ser drenada también proporcionando una estructura catódica porosa en que el metal fundido pueda pasar a través de los poros hasta una zona de recogida. Análogamente, puede usarse una super-



ficie de cátodo horizontal provista de canales, pasajes, -
estrias, etc. inclinados que permitan fluir al aluminio fun-
dido de una manera predeterminada. La disposición actualmen-
te preferida incluye superficies catódicas en pendiente pa-
5 ra drenaje, y se presentará un ejemplo con esta realización
actualmente preferida. No obstante, ha de entenderse que -
puede usarse cualquier disposición que proporcione drenaje
de aluminio fundido para la superficie del cátodo que emplee
además, en combinación, al menos una superficie de contacto
10 de constituyente fundido que comprende el material de cáto-
do compuesto de acuerdo con el invento.

Las cubas convencionales pueden ser fácilmente -
modificadas para realizar el invento proporcionando para -
ello pedestales en el fondo de la cuba, bajo los ánodos, -
15 que tienen superficies superiores en pendiente, que compren-
den la mezcla de cátodo compuesta y en que están situados
los ánodos con respecto a la superficie de cátodo en pen-
diente. Una mezcla de cátodo compuesta de acuerdo con el -
invento puede emplearse simplemente como la superficie supe-
20 rior del pedestal, o bien la totalidad del pedestal puede
estar formado del material. La mezcla puede ser precalcina-
da o precocida con anterioridad al empleo en la cuba, o pue-
de ser calcinada o coccida in situ en posición. En una insta-
lación separada pueden producirse perfiles compuestos de la
25 mezcla compuesta y unirse eficazmente dentro de la cuba pa-
ra proporcionar una superficie de cátodo con drenaje como -
la anteriormente descrita. La propia mezcla de cátodo com-
puesta puede ser producida según un procedimiento de calci-
nación a elevada temperatura de un solo escalón, añadiendo
30 los ingredientes, por ejemplo óxidos apropiados tales como



TiO₂, ZrO₂, mezclas que forman boruros, etc., para formar -
la sustancia dura refractaria juntamente con carbono, o bien
puede hacerse la mezcla preparando la sustancia dura refrac-
taria y el material carbonoso como una mezcla física. Un ma-
5 terial de cátodo compuesto puede ser apisonado en su posi-
ción en el fondo de la cuba de manera similar a la actualmen-
te empleada para operaciones convencionales de revestimiento
de fondos con carbono, o bien pueden usarse formas fabrica-
das. Análogamente, pueden usarse estructuras catódicas mono-
10 líticas o formadas por bloques para construir una cuba eléc-
trolítica de acuerdo con el invento.

A continuación se describirá, a modo de ejemplo,
una cuba electrolítica que ilustra una realización del inven-
to, haciéndose referencia al dibujo que se acompaña que es
15 una vista en alzado frontal parcialmente en sección.

La cuba electrolítica 10 de este ejemplo compren-
de un cuerpo exterior 18 que define generalmente un receptá-
culo. El cuerpo 18 está aislado para conservar el calor. El
cuerpo puede estar aislado en cualquier manera adecuada, por
20 ejemplo con un revestimiento de alúmina 22 y un revestimien-
to adicional de ladrillo refractario 24. Puede usarse un fon-
do de carbono 26 que, si se desea, puede ser similar a los
revestimientos de carbono en uso en cubas convencionales. El
fondo de la cuba, no obstante, está construido de tal manera
25 que proporciona una superficie de cátodo con drenaje. En la
realización ilustrada se logra el drenaje dando pendiente a
la superficie de cátodo de modo que el metal fundido fluirá
a lo largo de la superficie hasta un pocillo o zona de reco-
gida de metal fundido provista para tal fin. En el dibujo -
30 que se acompaña se han representado las superficies de cáto-



do en pendiente hacia un pocillo de recogida de metal fundido 32. No obstante, es evidente que la zona de recogida puede estar situada en cualquier posición adecuada que no interfiera con las estructuras de electrodo inclinadas (superficies de ánodo y de cátodo) y de manera que la masa de aluminio fundido recogido no forme una parte esencial del circuito eléctrico.

El material de cátodo compuesto está dispuesto en una capa 30 de modo que constituye la parte superior o superficie de contacto de constituyente fundido del fondo de la cuba. Puesto que en el diseño de cuba de cátodo con drenaje no se usa almohadilla alguna de cátodo metálico líquido convencional, la construcción del fondo de la cuba deberá estar dispuesta de modo que la superficie del material de cátodo compuesto en contacto con constituyente fundido se extienda dentro del electrolito fundido aunque, por supuesto, durante el funcionamiento de la cuba una película o capa sustancialmente delgada de aluminio fundido cubre generalmente la estructura catódica humedecida y con drenaje.

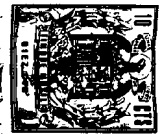
En la realización del invento en que se usa un diseño de cátodo en pendiente, el material compuesto está en pendiente o inclinada desde la horizontal de modo que proporciona al menos una superficie en pendiente (dos en la realización ilustrada) que se extiende hacia abajo. Basta una pequeña pendiente de la superficie de cátodo, suficiente para permitir que el aluminio fundido corra al interior de la zona de recogida. En ciertas disposiciones se ha comprobado que es satisfactoria una pendiente de 2° , aunque pueden usarse inclinaciones más fuertes. Durante el funcio



namiento de la cuba los ánodos de carbono 36 tienen superficies de análoga pendiente 34 que son sustancialmente paralelas y opuestas a la superficie inclinada del material de cátodo compuesto 30. No es preciso fabricar los ánodos de carbono 36 con la superficie en pendiente, sino que pueden usarse ánodos de superficie horizontal convencionales, la superficie inferior de los cuales se quema durante el funcionamiento de la cuba hasta tomar una pendiente conforme a la inclinación de la superficie del cátodo.

En la cuba electrolítica puede emplearse un electrolito convencional que contiene criolita, alúmina y aditivos si se desea. Pueden usarse varias formas de criolita.

Durante el funcionamiento de la cuba, el electrolito 33 llena el espacio entre las superficies en pendiente del cátodo y del ánodo. La alúmina disuelta en el electrolito es reducida y el aluminio fundido 28 forma una película 27 sobre el material de cátodo compuesto a medida que corre y es recogido en el pocillo o zona de recogida 32. Sobre el electrolito se forma una corteza 35. Barras colectoras de corriente 42, que pueden estar empotradas en el fondo de carbono o conectadas al material de cátodo compuesto en cualquier manera adecuada, sirven para completar el circuito por conexión a un sistema de barra colectora catódica (no representado). Para tomar la corriente del cátodo pueden emplearse diversos medios en lugar de la disposición de barra colectora descrita en el ejemplo. Por ejemplo, pueden proporcionarse conductores directamente al material de cátodo 30 o bien a través de la pared de la cuba o bien desde el material de cátodo 30 a través del fondo de carbono hasta las barras colectoras. Tales conductores pueden estar



compuestos de grafito, sustancia dura refractaria u otro material adecuado eléctricamente conductor. No obstante, cualquiera que sea la disposición empleada, el método de funcionamiento de acuerdo con el invento implica hacer pa
5 sar corriente desde un ánodo a través del electrolito que contiene compuesto de aluminio disuelto haciendo que se - forme una película sustancialmente delgada 27 de aluminio sobre la estructura de cátodo, a través de la película sus
tancialmente delgada de aluminio fundido, y luego a través
10 del material de cátodo compuesto 30 al sistema de recogida de corriente catódica. La masa de aluminio fundido recogida no forma una parte esencial del circuito eléctrico como en las cubas convencionales y no se emplea cátodo metálico líquido alguno excepto para la película sustancialmente del
15 gada 27 de aluminio fundido sobre la superficie de cátodo mojada y con drenaje.

Como se ha estudiado en lo que antecede, el comportamiento satisfactorio de una cuba de cátodo mojado y - con drenaje depende en gran medida del material usado para
20 construir la estructura de cátodo con drenaje. Se ha usado carbono, en cubas convencionales, como fondo catódico de - la cuba debido a sus propiedades eléctricas y a su resistencia al deterioro en las condiciones de funcionamiento de la cuba. El material de cátodo compuesto usado en la cuba elec
25 trolítica del invento posee propiedades eléctricas generalmente superiores a las del carbono. Además, sin embargo, - el material de cátodo compuesto es considerablemente más - estable en las condiciones de funcionamiento de la cuba y es mojado por el aluminio fundido. La estabilidad de la es
30 tructura de cátodo se mide por la cantidad de cambios dimen



sionales, es decir de expansión, que experimenta la estructura en las condiciones de funcionamiento de la cuba. Se ha supuesto que la expansión del fondo de carbono catódico en la cuba electrolítica tiene lugar, en parte, por penetración de sodio liberado en la superficie de cátodo dentro de la estructura reticular cristalina del fondo de carbono.

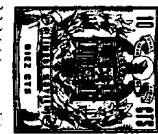
Las disposiciones de cuba de cátodo con drenaje en que se hace uso de distancias de ánodo a cátodo cortas no pueden tolerar fuertes cambios dimensionales debido a la probabilidad de que tales cambios interrumpen el funcionamiento electrolítico por formación de cortocircuito o por generación de calor excesivo que interfiere con la producción de aluminio. Así, el material de cátodo compuesto, de acuerdo con el invento, justifica en gran medida el éxito de la cuba electrolítica de cátodo mojado y con drenaje del invento.

Las superiores propiedades del material de cátodo compuesto quedan de manifiesto en la Tabla 1 que se inserta más adelante y que indica la resistividad eléctrica, la inestabilidad catódica y la mojabilidad por aluminio fundido. Los materiales compuestos cuyas propiedades se comparan en la Tabla 1 han sido producidos por el procedimiento preferido para preparar material de cátodo compuesto. Una mezcla compuesta que tiene las propiedades requeridas puede prepararse mezclando carbono calcinado a temperaturas de por lo menos aproximadamente 1.500°C y sustancia dura refractaria y formando con dicha mezcla masas adecuadas. En la realización preferida, carbono calcinado a elevada temperatura se mezcla con una sustancia dura refractaria compatible y un aglomerante carbonoso y se calcina luego la mezcla a una



temperatura de por lo menos aproximadamente 900°C . Preferi-
blemente se usa un aglutinante con la mezcla cruda. En ge-
neral, se prefiere del 10% al 20% en peso de brea como aglu-
tinante. Pueden prepararse material de cátodo compuesto que
5 tiene menos de aproximadamente el 3% de expansión catódica
usando carbono que haya sido sometido a un tratamiento a -
elevada temperatura, por encima de aproximadamente 1.500°C ,
a fin de mejorar su estabilidad dimensional. La temperatura
preferida de tratamiento por calor es de aproximadamente -
10 1.600° a 2.000°C .

Se emplea la operación de calcinado o cocción co-
mo necesaria para proporcionar material de cátodo compuesto
en una forma rígida y coherente. Cuando se emplea el calci-
nado, éste puede ser efectuado en la cuba o bien puede cal-
15 cinarse la mezcla en perfiles que son luego usados para -
construir el interior de la cuba electrolítica. Las propie-
dades eléctricas del material de cátodo compuesto mejorarán
aumentando las temperaturas de calcinado. En la Tabla 1 se
han relacionado las propiedades después de calcinar de va-
20 rias composiciones de cátodo compuesto, juntamente con las
propiedades de una composición media de revestimiento de cu-
ba de carbono usada en las cubas convencionales. Los datos
ilustran un descubrimiento adicional de que las mezclas de
cátodo compuestos que contienen cok de petróleo calcinado
25 son superiores a las mezclas compuestas que contienen cok -
de antracita calcinada. Se observará de la muestra 7 que pue-
de obtenerse una mezcla adecuada con tan sólo un 20% de sus-
tancia dura refractaria. En interés de la precisión y de la
comparación, el componente de sustancia dura refractaria de
30 las mezclas de cátodo compuesto de la Tabla 1, excepto para

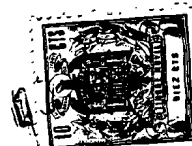


la muestra 2, es el mismo (una mezcla de 70% de TiB_2 y 30% de TiC). En la muestra 2 se usó carburo de titanio sólo como componente de sustancia dura refractaria de la composición. Ha de entenderse, sin embargo que los ejemplos de la Tabla son únicamente ilustrativos y que pueden emplearse -
5 otras sustancias duras refractarias compatibles que posean las necesarias propiedades, en diversas proporciones con un material carbonoso, dentro del alcance del invento, en tanto que la mezcla resultante pueda ser mojada por alumi-
10 nio fundido y tenga una expansión catódica de menos del 3%. La inestabilidad dimensional de un material medio de revestimiento de cuba formado de carbono que ha sido calcinado a aproximadamente $1.200^{\circ}C$ es de $6 \frac{1}{2}\%$ (expansión).
La mezcla compuesta tiene una tendencia considerablemente
15 menor al cambio dimensional. Además, aunque los revestimientos de cuba de carbono no son mojados por aluminio fundido, cada una de las composiciones de material de cátodo compuesto es, al menos parcialmente y en general sustancialmente o por completo, mojada por aluminio fundido en las condicio-
20 nes de funcionamiento de la cuba. Se observará también que la mejora en estabilidad dimensional y en mojabilidad se obtiene sin pérdida de propiedades eléctricas. Así, la resistividad eléctrica del material de cátodo compuesto es en general tan buena o mejor que la resistividad de una com-
25 posición media de revestimiento de cuba. En muchos casos, la resistividad de la mezcla refractaria es menor que la del carbono.

En la memoria y en las reivindicaciones, las cantidades de materiales están en porcentajes en peso.

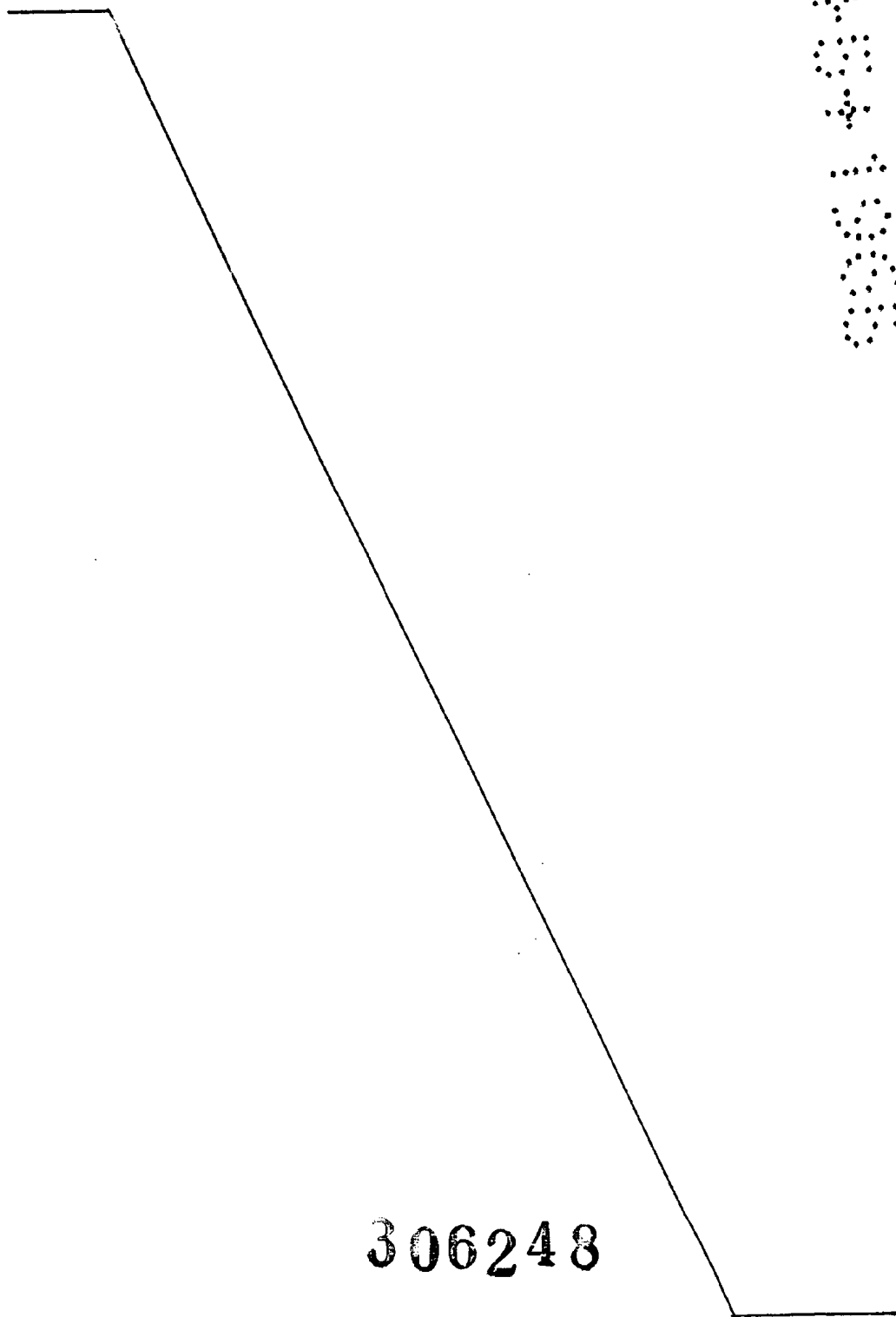
30

Donde quiera que se usa en esta memoria, el término



no "carbono", además del carbono elemental incluye materia
les comerciales que se emplean normalmente como fuentes or
gánicas de carbono o derivados de fuentes orgánicas, por -
ejemplo; cok calcinado, alquitranes, breas, carbón; y gra
fito.

5



306248



TABLA 1

Muestra Núm.	Composición	Resistividad Ambientes de		eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$) a la Temp.		Inestabilidad Catódica % Expansión	Humedecido por Aluminio Fundido.
		900°C	1.125°C	1.270°C	1.350°C		
1	Revestimiento medio de cuba de carbono	0,01	---	---	---	6,5	No
2	90% Antracita 10% SDR	0,0102	---	---	---	2,9	Parcialmente
3	80% Antracita 20% SDR	0,0092	---	---	---	4,5	Parcialmente
4	90% Antracita 10% SDR	0,0057	---	---	---	1,1	Parcialmente
5	50% Antracita 50% SDR	0,0148	---	---	---	1,5	Si
6	20% Antracita 80% SDR	0,011	0,0059	0,0051	0,0031	2,6	Si
7	80% Cok de Petróleo 20% SDR	0,0057	0,0038	---	0,0027	1,0	Si
8	50% Cok de Petróleo 50% SDR	0,0045	---	0,0030	---	1,0	Si
9	20% Cok de Petróleo 80% SDR	0,0040	---	0,0008	0,00017	1,3	Si

formado de carbono que ha sido calcinado a aproximadamente 1.200°C

SDR = substancia dura refractaria

Expansión catódica determinada por el procedimiento aquí descrito

Antracita calcinada a 1.200°C

306248

306248



Una ventaja adicional del invento es que el diseño de la cuba puede ser fácilmente adaptado en cubas convencionales en instalaciones existentes. Aunque el diseño es particularmente adecuado para cubas convencionales en que se hace uso de ánodos precalcinados, puede ser asimismo empleado en cubas en que se haga uso de ánodos de Soderberg o de autocalcinación. Además, aunque se han representado los cátodos con drenaje formando pendiente hacia el centro de las cubas, es posible que los cátodos estén en pendiente en diferentes direcciones si se han provisto drenajes o pasajes adecuados para el flujo de aluminio fundido, que conduzcan a una zona de recogida de metal fundido. Análogamente, puede usarse una sola superficie en pendiente o una pluralidad de superficies en pendiente. Además, como se ha visto en lo que antecede, pueden emplearse otras configuraciones que proporcionan una superficie de cátodo humedecida y con drenaje y en que la corriente se hace pasar desde el ánodo, a través del electrolito, a través de una película sustancialmente delgada de aluminio fundido y al interior del material de cátodo compuesto desde el cual fluye la corriente al interior del sistema catódico ya directamente o ya a través de conductores de corriente intermedios.

En el dibujo, el material de cátodo compuesto se ha representado como extendiéndose a lo largo de los costados del pocillo 32. No obstante, puede emplearse la mezcla de cátodo compuesto solamente en la superficie de contacto con constituyentes fundido si así se desea. Alternativamente, la totalidad del fondo, o simplemente la superficie en pendiente de la estructura de cátodo, puede ser formada del material de cátodo compuesto. La propia mezcla compuesta puede



ser apisonada, o apilada de otro modo, sobre una masa de carbono como se ha ilustrado. Además, como se ha visto en lo que antecede, pueden usarse secciones preformadas y/o calcinadas de mezcla de cátodo compuesta para formar una estructura catódica, o bien pueden unirse dentro de la cuba bloques de mezcla de cátodo compuesto y carbono. También puede ser deseable para ciertas disposiciones aplicar el material de cátodo compuesto en concentración decreciente hacia fuera desde la superficie en contacto con constituyente fundido. Así, por ejemplo, puede usarse una estructura catódica en que la superficie de contacto de constituyente fundido consiste esencialmente en material de cátodo compuesto, mientras que el interior de la estructura catódica puede estar compuesto por una mezcla de cantidades en disminución, gradualmente o por incrementos, de material de cátodo compuesto. La proporción de material de cátodo compuesto en la estructura catódica puede disminuir desde sustancialmente el 100% en la superficie en contacto con constituyente fundido hasta llegar a ser del 0% en el fondo de la estructura catódica. Es decir que la proporción de sustancia dura refractaria en la mezcla puede disminuir progresivamente hacia fuera desde la superficie en contacto con constituyente fundido.

Como se ha indicado en lo que antecede, la técnica actualmente preferida para producir una estructura catódica que tiene una superficie de cátodo mojada y con drenaje incluye disponer una mezcla del 10 al 20% de aglomerantes carbonosos y material de cátodo compuesto, consistente esencialmente en carbono calcinado a elevada temperatura y sustancia dura refractaria sobre un fondo de carbono, como se ha ilustrado, con una pendiente de magnitud deseada, y calentar -



5 luego la mezcla en posición hasta una temperatura de al me-
nos aproximadamente 900°C durante el calcinado del fondo de
carbono. Una base de carbono calcinado a elevada temperatu-
ra debajo del material de cátodo compuesto da por resultado
una estructura total más estable de fondo de cuba.

10 La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 21 de noviem
bre de 1.963, bajo el número 325.228, se acoge a los benefi
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In
dustrial.

N O T A

15 Los puntos de invención, propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un dispositivo de cuba electrolítica para la -
producción de aluminio, que comprende una envolvente que de
fine un receptáculo, un sistema anódico que incluye por lo
menos un ánodo y un sistema catódico que comprende una es-
25 tructura catódica dispuesta dentro de dicho receptáculo y -
destinada a ser expuesta a los constituyentes de la cuba en
estado fundido durante el funcionamiento de la cuba, inclu-
yendo dicha estructura catódica por lo menos una superficie
de contacto con el constituyente fundido, con drenaje, for-
mada de un material de cátodo compuesto que tiene una expan-
30 sión catódica inferior a un 3% aproximadamente y humectable
por el aluminio fundido, comprendiendo el material de cátodo



compuesto una mezcla de sustancia dura refractaria y por lo menos un 5% de carbono, aproximadamente.

5 2.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el material de cátodo compuesto tiene la expansión catódica de menos de aproximadamente 1,5%.

10 3.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la distancia entre dicho ánodo y dicha superficie de contacto del constituyente fundido de la estructura catódica es inferior a 2,5 cm.

15 4.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, que incluye dentro de dicho receptáculo una zona colectora de aluminio fundido, situada de tal modo que el aluminio fundido recogido en ella, no forma una parte esencial del sistema catódico.

20 5.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la superficie de contacto con el constituyente fundido, con drenaje, está inclinada con respecto a la horizontal.

25 6.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el componente de carbono de la mezcla comprende un material carbonoso que ha sido tratado a una temperatura superior a los 1.500°C para mejorar su estabilidad en condiciones catódicas.

30 7.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la mezcla, por lo menos en dicha superficie, contiene al menos un 20% de la sustancia dura refractaria.



5 8.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la sustancia dura refractaria incluye al menos uno de los materiales de diboruro de titanio y carburo de titanio.

9.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con el punto 8, en el cual la sustancia dura refractaria es una mezcla de diboruro de titanio y carburo de titanio.

10 10.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con el punto 9, en el cual la sustancia dura refractaria está compuesta por una mezcla de 70% de boruro de titanio y 30% de carburo de titanio.

15 11.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el carbono es suministrado por coque de petróleo.

12.- Un dispositivo de cuba electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la mezcla es sometida a cocción a una temperatura de 900°C por lo menos.

20 13.- Un dispositivo de cuba electrolítica para la producción de aluminio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas



a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A. 17 MAY. 1966

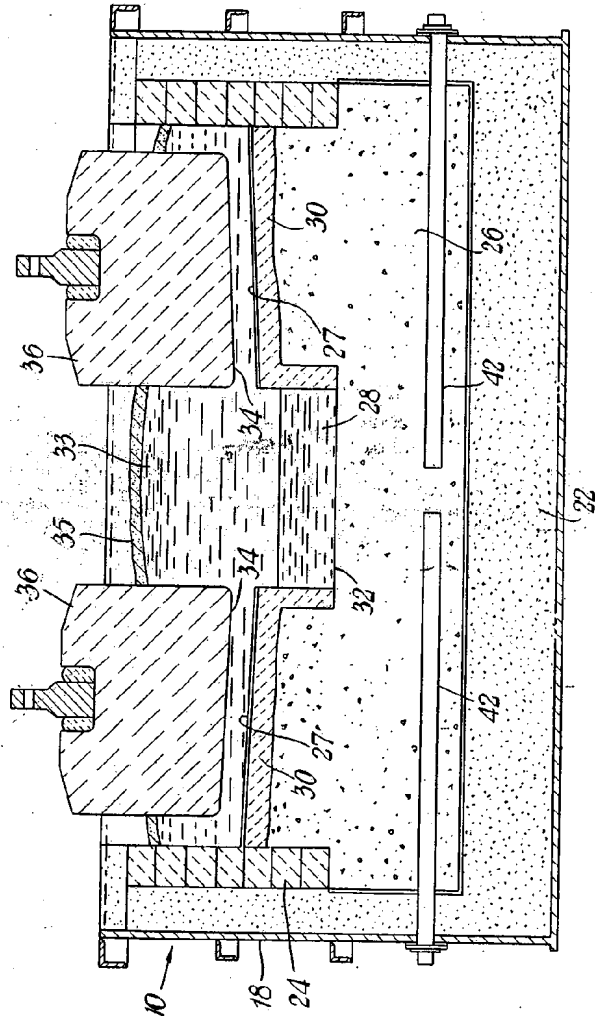
Alberto de...
Por Poder

30001

306248

ESCALA VARIABLE

306248



Alberto di S. Giovanni
Peripatetico