



342671

Case J. 171/I

342671

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN HORNOS MONOCELULARES O MULTICELULARES PARA LA ELECTROLISIS DE ALUMINA", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A. y D. GIUSEPPE DE VARDA, de nacionalidad italiana, residentes en 31, Foro Buonaparte, MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Como se sabe, los hornos monocelulares convencionales, ya sean del tipo de Soederberg, con ánodos de cocción autónoma, ya sean del tipo con ánodos precocidos, para la producción electrolítica de aluminio utilizan cubas forradas con material carbonáceo. Estas cubas contienen el baño de fluoruros fundidos (por ejemplo, criolita fundida) en que se halla en disolución la alúmina (Al_2O_3). En el funcionamiento de estos hornos, la alúmina disuelta en el baño fundido se electroliza con aluminio metálico
5. que se forma y se deposita en el fondo de la cuba de carbón, el cual actúa de cátodo.
 - 10.

**POOR
QUALITY**



342671

Se sabe que dicha cuba de carbón que contiene el baño fundido y el metal fundido que se produce está aislada del exterior por otras capas de material refractario y térmicamente aislante. Las capas sucesivas de material

5. carbonáceo y de materiales refractarios y aislantes están contenidas en una envoltura externa de metal.

La corriente eléctrica, que es corriente continua, sale de esa cuba catódica por barras de metal, ordinariamente de hierro, que conectan la capa interna del fondo de la cuba, capa constituida por material carbonáceo, que es buen conductor de la corriente, a los colectores externos de sistemas de barras colectoras portadoras de corriente, que a su vez conectan eléctricamente en serie la larga hilera de hornos de electrolisis de una sala de hornos (salas de crisoles) con hornos de electrolisis convencionales para la producción de aluminio.

10.

15.

Se sabe que este tipo de cuba catódica tiene muchos inconvenientes, dos de los cuales, en particular, son:

20. 1. El rápido deterioro de las paredes laterales (flancos) por la agresividad química y electroquímica del baño fluorado y por las variaciones en la composición y la temperatura del baño durante la actuación del horno; por ejemplo, efecto anódico, alimentación de Al_2O_3 , sangría de aluminio, ajuste de la distan-
- 25.



342671

- cia interelectrónica, etc. Las variaciones en la temperatura y la composición del baño conducen a continuas solidificaciones y redisoluciones del baño, que rezuma a través de los flancos y causa, en el espacio de pocas semanas, el deterioro del material carbonáceo de las paredes laterales. Sin embargo, el peligro de que el baño líquido, después de atravesar la capa carbonácea que forma el borde interno de la cuba de carbón, "escape", es decir, rezume de la envoltura metálica, que de ordinario se halla a la temperatura entre 50° C y 200° C, no existe en la práctica. Los baños de criolita tienen notoria tendencia a solidificarse tan pronto como la temperatura del baño electrolítico desciende en 50° C o 100° C por debajo de la temperatura de electrolisis, que es de unos 950° C.
- 5.
- 10.
- 15.

En la parte interna de la cuba de carbón se forma una capa semisólida hasta sólida de baño solidificado, la cual reemplaza en parte o del todo la capa carbonácea preexistente, por lo menos en lo que atañe a las paredes laterales de carbón, posiblemente a causa de que éstas no están protegidas por una capa de aluminio fundido.

20

- Como se sabe, estos forros de material criolítico solidificado o semisólido que se forman es-
- 25.



342671

- pontáneamente tienen espesor variable y nunca, o casi nunca, alcanzan el espesor óptimo para un funcionamiento verdaderamente racional del horno. Las variaciones de temperatura del baño durante la marcha del horno, aún si estas variaciones no duran mucho tiempo y son solamente del orden de unas cuantas décimas de grado, influyen apreciablemente en el espesor del baño solidificado, es decir, el regreso de las paredes laterales semisólidas. En efecto, una variación de la temperatura del baño de unas cuantas décimas de grado causa con facilidad variaciones, que llegan hasta algunos centímetros, en el espesor de las paredes laterales constituidas por material criolítico solidificado. Las paredes internas de los monocelulares convencionales se transforman así de modo gradual y espontáneo y están constituidas cada vez por menos material carbonáceo y cada vez por más material criolítico, de composición bastante variable pero que tiene una temperatura de fusión relativamente baja, es decir, inferior a 940° C. En otras palabras, dichas paredes laterales son poco sólidas y son semisólidas cuando se hallan en contacto con el baño; tienen espesor variable y, por término medio, poco apropiado y resultan inestables e inseguras.
2. Por otra parte, en el fondo de la cuba de carbón se observan otros fenómenos e inconvenientes, Ante todo, en el fondo de la cuba de carbón se forma con frecuencia un anillo perimétrico constituido por una especie de masa que varía de sólida a muy viscosa. Esta masa, en la práctica



342671

real, y especialmente si se halla debajo de la capa de aluminio catódico, resulta casi imposible de volver a disolver en el baño fundido.

- Se producen también hinchazones y deformaciones del fondo de carbón por efecto de los componentes del baño que rezuman a través de dicho fondo y por efecto de recalentamientos locales debidos a una distribución cada vez menos uniforme de la corriente eléctrica en el fondo de carbón así deformado e impregnado.
- 5.
10. La consecuencia es que aumenta la caída óhmica de la corriente eléctrica que pasa por dicho fondo antes de salir por las barras metálicas. Esto implica un marcado aumento (ordinariamente de 1 a 3 kWh/kg de Al producido) del consumo de energía por unidad en comparación con el
15. de los hornos modernos de electrólisis provistos de cubas nuevas. Esta última cifra es de unos 15 kWh/kg de Al producido.

- De ahí que estas cubas convencionales hayan de desconectarse periódicamente, desmontarse y volverse a montar, con gran desperdicio de tiempo, pérdidas de producción y de materiales y gastos de mano de obra.
- 20.

- Los hornos multicelulares funcionan con amperajes reducidos, pero con voltajes totales mucho mayores que los de los hornos monocelulares convencionales. En
25. estos hornos, una cuba interna (paredes laterales y fondo)



342671

no puede hacerse de material carbonáceo en contacto directo con el baño fundido, dado que tal cuba ocasionaría graves fenómenos de derivación de corriente y de electrólisis parásita entre los diversos electrodos suspendidos en el

5. baño fundido y la cuba de carbón antes mencionada.

Muchos materiales han sido sugeridos para forrar o reemplazar dichos materiales carbonáceos, tanto en las paredes laterales de los hornos monocelulares convencionales como en las paredes laterales y el fondo de los

10. hornos multicelulares.

Se había creído hasta ahora que estos materiales protectores y/o substitutivos habían de tener al mismo tiempo un grupo de características poco fáciles de hallar en la práctica en un mismo material, a saber:

15. 1) resistir con facilidad temperaturas muy por encima de 1000° C y poseer excelentes características refractarias;
- 2) resistir bien a la acción química y al ataque electroquímico de los componentes de los baños de electrólisis fluorados;
20. 3) resistir bien al ataque y la penetración del aluminio líquido; y
- 4) presentar, a lo menos en los hornos multicelulares, gran resistencia óhmica a la temperatura de electrólisis, aún estando impregnados de baño líquido.
- 25.



342671

El material que hasta ahora se había aproximado más a estas características, hasta el punto de que cierto número de hornos monocelulares convencionales tienen paredes (pero únicamente paredes laterales) forradas de dicho material, es el carburo de silicio aleado con nitruro de silicio. Este material, tal como se encuentra actualmente disponible en el comercio, tiene sin embargo el defecto, además de ser muy caro, de presentar, cuando está caliente e inmerso en el baño de criolita, una resistividad óhmica relativamente baja. Aunque resiste bien el ataque químico (particularmente en la zona catódica), resiste mal, en los hornos multicelulares, el ataque electroquímico de la corriente que pasa por los baños fluorados para discurrir a lo largo de una porción de la pared de la cuba.

El dibujo muestra un horno multicelular típico para aluminio. El horno representado es del tipo de collar.

Los detalles estructurales de este horno pueden verse en la patente norteamericana nº 3.178.363. El horno aquí expuesto corresponde al que muestra la figura 6 de dicha patente nº 3.178.363, cuyas partes pertinentes han sido incorporadas para referencia.

La cuba 1 que contiene el baño está hecha de material carbonáceo y forrada en toda su superficie interna por la capa refractaria 2. La cuba 1 está protegida



342671

- exteriormente por una camisa aislante 3, que proporciona aislamiento térmico. Los electrodos bipolares 4 están suspendidos rígidamente de barras sustentadoras 7 fijadas a vigas longitudinales 17. Las barras están sujetas a las vigas 17 por collares 19. Cada barra 7 está aislada eléctricamente de su viga de suspensión por un aislador 20. Las vigas 17 están también aisladas eléctricamente del resto del horno por aisladores (no representados). Las barras 28 del horno de collar que conectan el suministro de corriente sirven también para suspender electrodos monopolares 4'. La porción anódica consumible 5 de cada electrodo se alimenta desde arriba por una chimenea, no representada en el dibujo. Tanto los electrodos bipolares 4 como los electrodos monopolares terminales 4' están encuadrados por una capa protectora de refractario que es inerte tanto respecto al baño como respecto a la electrólisis. El bastidor de refractario comprende las capas laterales 6, las capas de base 22 y las capas de cima 43.
- La pared longitudinal central de refractario 12 está provista de bolsas verticales 13 para recibir el metal producido. El metal producido en cualquiera de las células se transfiere a la bolsa 13 correspondiente a través de ranuras individuales 25, de dimensiones apropiadas y dispuestas en el fondo de la cuba teniendo en cuenta la circulación del baño; de preferencia, tienen



342671

fondo inclinado. Las bolsas 13 están conectadas por un conducto 29 con la ramura o canal 25 del fondo inclinado. Un vertedero de rebosamiento 33 sirve para dirigir el rebose de aluminio fundido a un receptáculo 31 común para cada serie de célula.

- 5.
- De hecho se han propuesto recientemente para forrar el fondo y/o las paredes de los hornos tradicionales para reducción de alúmina algunos materiales hechos de mezclas de criolita y alúmina y que contienen a lo menos 20 % en peso, y preferentemente más del 40 % en peso, de alúmina (véanse la patente norteamericana 3.093.570; y la patente francesa 1.353.565).

- 10.
- Estos materiales, que no son conductores de la electricidad, pueden reemplazar por completo los forros de carbón, superando así los fallos de éstos que se han expuesto antes.

- 15.
- Además, estos materiales permiten el uso de colectores de corriente inmersos en el depósito de aluminio fundido y que están hechos de boruros, nitratos y carburos de elementos de los Grupos 4, 5 y 6 del Sistema Periódico (por ejemplo, TlB_2).

- 20.
- Estos colectores de corriente no pueden usarse (a causa de su fragilidad) en combinación con los forros de carbón, los cuales, dado que se hinchan y alzan durante las operaciones del horno, causarían desgarramiento y

25.



342671

agrietamiento de dichos colectores.

Cabe señalar que la práctica anterior mencionada antes establece el uso de la criolita siempre en mezcla con alúmina.

5. Asimismo, las composiciones preferidas por dicha práctica anterior contienen a lo menos 40 % en peso de alúmina y particularmente, por lo que atañe a la construcción de las paredes laterales, la patente francesa antes indicada señala como las mezclas más apropiadas las que contienen de 80 a 85 % en peso de alúmina.

10. Por consiguiente, la alúmina aparece en dichas mezclas como un componente esencial, lo cual, de paso, puede explicarse si se consideran los datos siguientes:

- 15. - el bajo punto de fusión de la criolita ($\sim 4000^{\circ}$ C) en comparación con el de la alúmina (2050° C), ambos en relación con las temperaturas de funcionamiento de los hornos ($930-960^{\circ}$ C);
- 20. - el bajo punto de fusión de la mezcla eutéctica de criolita y alúmina (~ 15 % de Al_2O_3 ; punto de fusión, 938° C) en relación a las temperaturas de funcionamiento de los hornos mencionados antes;
- 25. - la consistencia pastosa y la fácil perforabilidad, a temperaturas del orden de 930° a 940° C, de las mezclas de criolita y alúmina con escaso contenido de alúmina (10 a 15 % en peso).



342671

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que en contraste con la práctica anterior de que se ha hecho referencia, cuando se aplican materiales criolíticos en la construcción de cubas refractarias internas de hornos multicelulares, no sólo es innecesario utilizar alúmina como un componente de mezcla con criolita, sino que constituye un progreso técnico prescindir de la alúmina.

- Hemos descubierto, y esto forma parte del invento que a continuación se describe, que un material
10. constituido por criolita natural o sintética de la mayor pureza posible puede emplearse para la protección de las paredes laterales internas de los hornos monocelulares y, especialmente, para el forro interno (paredes laterales y fondo) de las cubas de los hornos multicelulares. El
 15. material criolítico puede reemplazar las propias paredes de carbón total o parcialmente. La criolita se ha fundido, por ejemplo, en un pequeño horno para la producción electrolítica de aluminio, de preferencia alimentado con corriente alterna, y a continuación se ha vertido en moldes
 20. o formas (de carbón, de carburo de silicio alzado con nitrato de silicio, tal como el producto que expende con el nombre comercial de "Refrax" la Carborundum, de metal o de otro material apropiado) que tienen la configuración deseada.
 25. Como se sabe, el punto de fusión de la crio-

342671



lita fundamentalmente pura, natural o sintética, se halla entre 970 y 1000° C. Esto queda, por consiguiente, por encima de las temperaturas de funcionamiento normal de los hornos convencionales o multicelulares para electrolisis de aluminio en baño fundido, que, como se ha dicho antes, son de ordinario inferior a 950° C.

La cuba o las piezas moldeadas (por ejemplo, ladrillos o placas) o las partes de cuba así coladas pueden fácilmente soldarse entre sí por simple calentamiento de la cuba una vez que se han ensamblado las piezas individuales. Se evitan así las juntas (que siempre constituyen puntos débiles en cualquier otra construcción) por simple adhesión de las piezas individuales a las adyacentes, mientras están calientes. Si este tratamiento no diera de inmediato una soldadura perfecta, no habría necesidad de nada más sino aguardar a la ulterior puesta en marcha, con precaución, del horno para la eliminación final de dichas juntas.

Las cubas, una vez ensambladas in situ, pueden fácilmente completarse hacia el exterior con el material refractario y aislante del calor que se acostumbra a usar, y la soldadura con las capas externas se obtiene por medio de una capa de pasta carbonácea apisonada. En muchos casos, sin embargo, estos materiales refractarios y aislantes del calor resultan superfluos y basta única-



342671

mente la cuba metálica externa (envoltura del crisol).

El material criolítico prefabricado que aquí se ha descrito tiene punto de fusión elevado y no está sujeto a los ataques químicos o electroquímicas del baño,

5. Queda, sin embargo, la posibilidad de que el baño, estando en contacto con dicho material, pueda disolverlo progresivamente y esto con tanta mayor rapidez cuanto más facilitada esté la difusión de los materiales así disueltos hacia el centro del baño. Para asegurar la estabilidad en
10. cuanto a forma y composición química, la duración y la seguridad (prevención del rezumamiento del baño) de las paredes laterales de la cuba interna construídas con dichos materiales, es aconsejable mantener lo más baja que sea posible la temperatura del baño de electrólisis en la
15. capa en contacto con la cuba prefabricada.

Esto puede lograrse, por ejemplo, dando al horno multicelular dimensiones tales que los electrodos que están suspendidos en el baño se hallen a una distancia de 20 a 30 cm. y preferentemente de 30 a 40 cm y más,

20. de las paredes laterales longitudinales de la cuba criolítica. En tal caso, si el horno está planeado y dirigido correctamente, la temperatura de la capa de contacto baño/material prefabricado será inferior a 925° C, y preferentemente inferior a 900° C.

25. Además, tiene que dimensionarse apropiada-



342671

mente el aislamiento termico de las paredes laterales y el espesor de la capa criolítica, que puede reducirse incluso hasta unos pocos centímetros.

5. En los hornos multicelulares, la parte de la cuba interna que causa las mayores dificultades durante la marcha del horno de electrólisis es el fondo de la cuba. El fondo, ya que no es conductor eléctrico, en contraste con los fondos de las cubas convencionales, en los que se produce por el efecto Joule un notable desarrollo de calor localizado, tiende a enfriarse y a causar la congelación del baño sobrenadante. En este caso queda restringido, y aún impedido, por estas capas del baño semicongelado el descenso del aluminio producido hacia el fondo.
10. El aluminio no puede llegar a los pozos especiales de recogida, con lo que se perjudica en la práctica la marcha satisfactoria del horno multicelular.
- 15.

20. Para obviar este inconveniente, es aconsejable en los hornos multicelulares que el fondo de la cuba que contiene el baño se halle lo más cerca posible del horde inferior de los electrodos bipolares suspendidos en dicho baño.

25. En este caso, sin embargo, el fondo de cuba de material profabricado, al estar en contacto con capas del baño demasiado calientes, se hallaría sometido a cierto desgaste a causa de la disolución en el baño. Este inconveniente



342671

- veniente puede evitarse con facilidad protegiendo el fondo de la cuba de criolita prefabricada contra un baño demasiado caliente, ya sea por medio de materiales refractarios especiales, diferentes de los materiales criolíticos de punto de fusión alto (por ejemplo, mediante materiales refractarios a base de carburo de silicio aleado con nitruro de silicio), ya sea por medio de una capa de Al fundido, o por medio de ambos recursos (por ejemplo, pozos para recoger el aluminio fundido, establecidos en el fondo de la cuba de criolita prefabricada y forrados con dicho material refractario especial).

- En resumen, estas cubas de criolita prefabricada, dotadas de paredes sólidas, de hecho no están sujetas en la práctica a ningún ataque químico o electroquímico y, si se adoptan las disposiciones apropiadas que ya se han descrito, ni siquiera al poder de disolución del baño de electrolisis. El material criolítico de dichas cubas puede considerarse un auténtico material refractario antifluor. Tales cubas son muy poco conductoras de la corriente eléctrica. El coste de estas cubas es muy bajo, dado que el material de partida cuesta menos (especialmente si se compara con el coste del carburo de silicio aleado con nitruro de silicio), y su preparación es muy sencilla.

25. El material criolítico de que están hechas



342671

las cubas de horno conformes a este invento presenta también la gran ventaja, en comparación con las mezclas de criolita-alúmina, de que permite la construcción de paredes verticales de grandes dimensiones.

5. Como resultado del correcto funcionamiento del horno, estas cubas criolíticas resultan muy estables y no se desintegran ni aún después de actuaciones prolongadas,

10. Cabe señalar que el invento tiene particular importancia en la construcción de hornos multicelulares, en los que (a causa de emplearse electrodos bipolares) las paredes laterales deban hacerse mucho más altas que en los hornos tradicionales.

15. Además, los forros refractarios hechos de mezclas de criolita-alúmina adolecen, en comparación con el material criolítico de acuerdo con este invento, del inconveniente de necesitar operaciones de mezcla para su preparación. Asimismo, las mezclas con gran contenido de alúmina necesitan calentarse hasta temperaturas que estén
20. mucho más altas que el punto de fusión de la criolita esencialmente pura (por ejemplo, 1350-1450° C para las mezclas que contienen 60 a 85 % en peso de alúmina), con gran desperdicio de energía y dificultades de operación.

25. El invento de ha expuesto en una modalidad con uso de piezas prefabricadas de criolita moldeada; pero



342671

como es lógico el ámbito del invento no se restringe a esta modalidad, sino que incluye también sus variantes y equivalencias.

- Por ejemplo, otro método para construir una
5. cuba de horno conforme a este invento es introducir en la envoltura metálica, que puede estar forrada de un material aislante del calor y que constituye la parte más externa del crisol del horno, un cuerpo moldeado (de carbón, por ejemplo), de modo que quede un espacio libre entre
 10. dicho cuerpo y las paredes internas y/o el fondo de dicha envoltura forrada. Luego se vierte en dicho espacio libre, para llenarlo, criolita fundida. Se deja solidificar el material criolítico y después se retira dicho cuerpo.



342671

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº prov. 19.888 del 6 de Julio de 1966.

5. 1. Perfeccionamientos en hornos monocelulares o multicelulares para la electrólisis de alúmina, disuelta en baños de fluoruro fundido y que comprende una cuba refractaria interna, caracterizados en que dicha cuba se hace, a lo menos en parte, de criolita esencialmente pura, natural o sintética.
10. 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados en que dicha cuba refractaria interna se hace, a lo menos en parte, de una o más piezas moldeadas prefabricadas, de criolita esencialmente pura, natural o sintética.
15. 3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados en que se establece a lo menos un material protector encima del fondo de cuba para impedir que dicho fondo entre en contacto con capas del baño que actúan de disolventes a causa de su temperatura excesiva.
- 20.



342671

4. Perfeccionamientos, según la reivindicación 3, caracterizados en que los materiales protectores están constituidos por materiales refractarios sólidos a base de carburo de silicio aleado con nitruro de silicio.
5. Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados en que los materiales protectores están constituidos por una capa a lo menos, de aluminio líquido.
6. Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, para producir las piezas criolíticas moldeadas y prefabricadas para la cuba interna, caracterizados por verterse la criolita, esencialmente pura, en un molde de colada, dejarse que la criolita fundida se solidifique por enfriamiento y luego separarse del molde o forma la pieza moldeada.
7. Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados ^{en} que la criolita esencialmente pura se funde previamente en un horno pequeño, con amperaje reducido y corriente alterna, de manera que se evite la formación y la presencia de aluminio metálico en dicho horno pequeño.
8. Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, caracterizados por soldarse entre sí, in situ, las diversas piezas que constituyen la cuba interna de material criolítico, por calentamiento según medios convencionales de la cuba ensamblada y cerrada, de modo que las piezas moldeadas in-



342671

dividuales de la cuba criolítica interna se suelden con las que están directamente adyacentes.

5. 9. Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados en que la soldadura in situ se facilita esparciendo en las juntas de soldadura una delgada capa de material criolítico en polvo o fundido.

10. 10. Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, para construir una cuba de horno la cual está contenida en una envoltura metálica forrada de material aislante del calor, caracterizados por construirse dicha cuba in situ introduciendo en dicha envoltura forrada un cuerpo moldeado (de carbón, por ejemplo), mientras se deja un espacio libre entre dicho cuerpo y las paredes internas y/o el fondo de la citada envoltura forrada; vertiendo criolita fundida, esencialmente pura, en dicho espacio libre, para llenarlo; y dejando que dicha criolita se solidifique, después de lo cual se retira el cuerpo citado.

11. Perfeccionamiento en hornos monocelulares o multicelulares para la electrólisis de alúmina,

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Julio de 1967
p.a.

J. J. JAIME ISEEB

Encomendado: JOSÉ RODRÍGUEZ

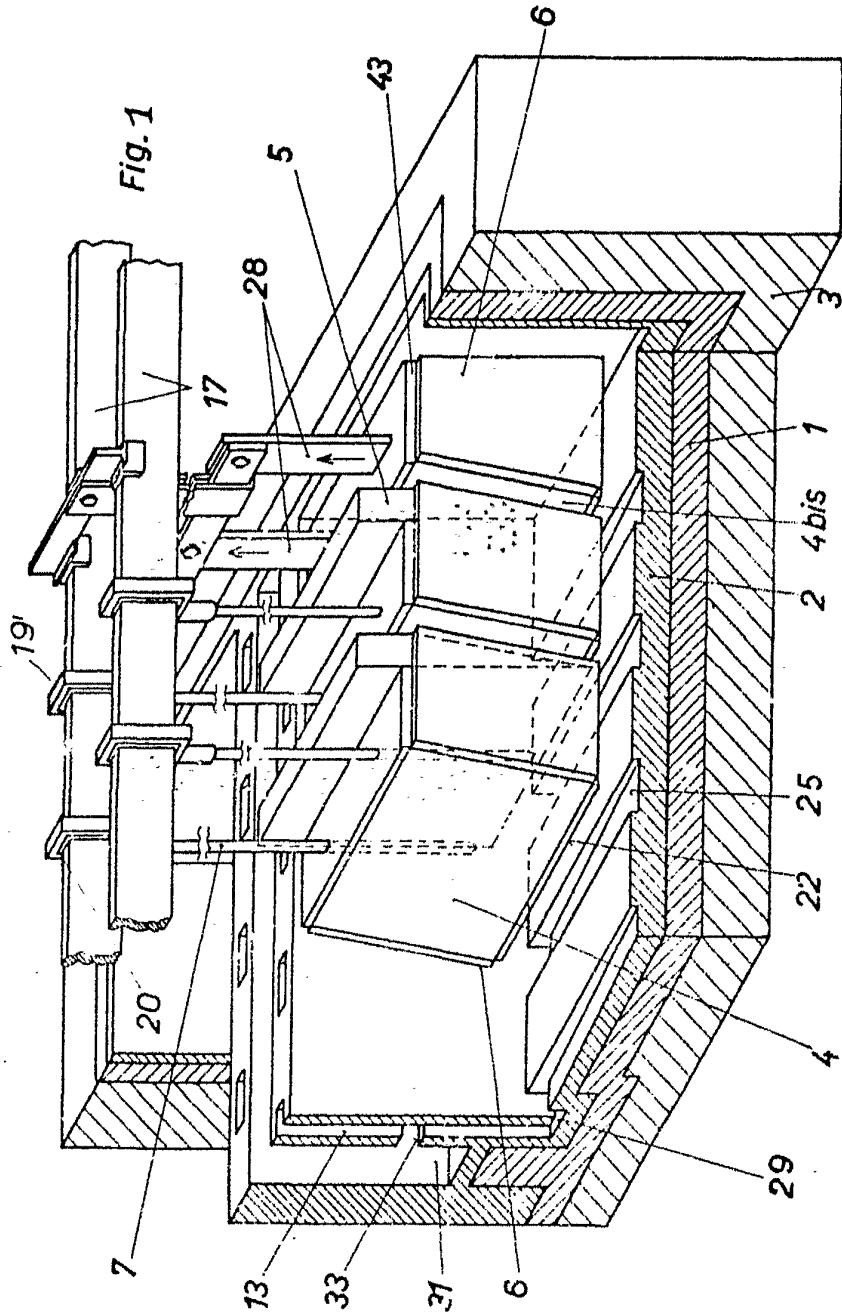


Fig. 1

Madrid, 5 Julio 1967

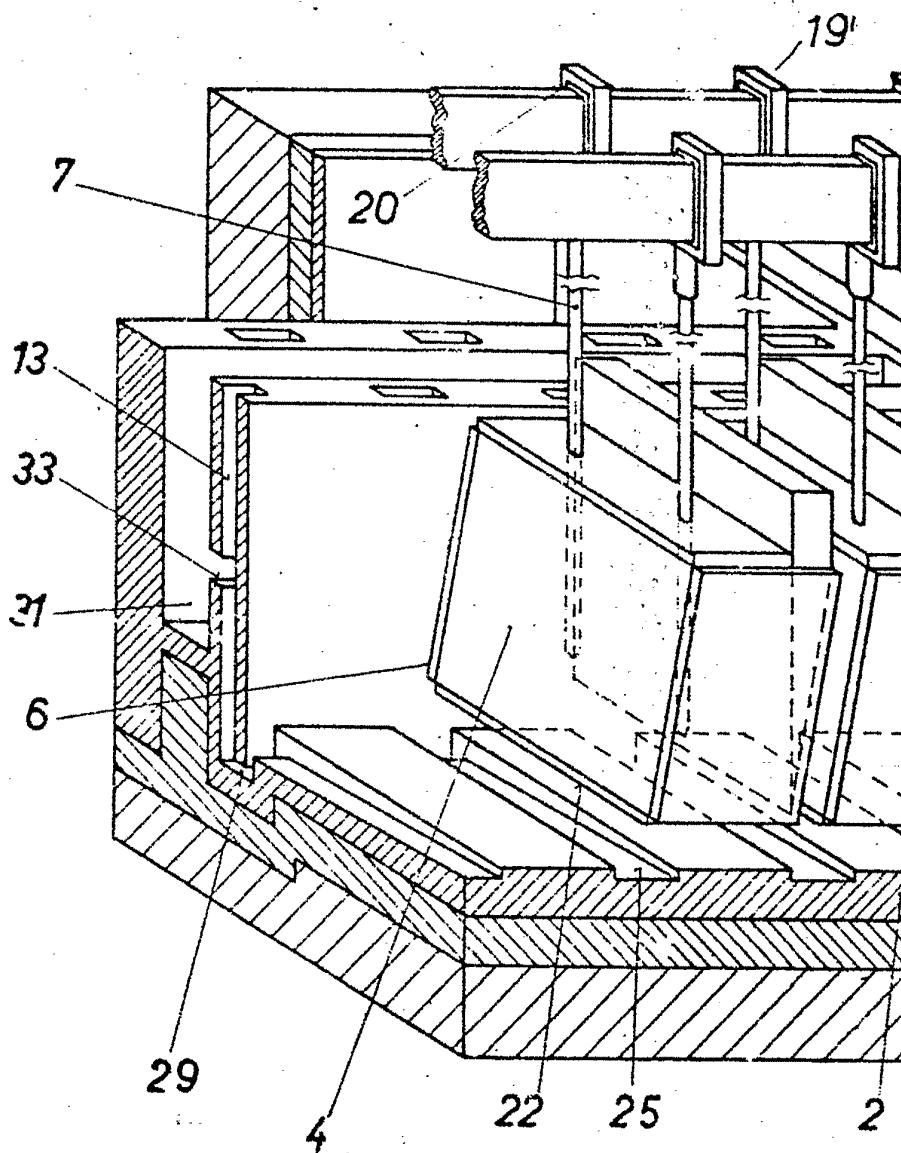
pp. Jaime Iserra

Patentes de España

POOR QUALITY

Montecatini Edison S.p.A. y D. Giuseppe de Varda

342.671



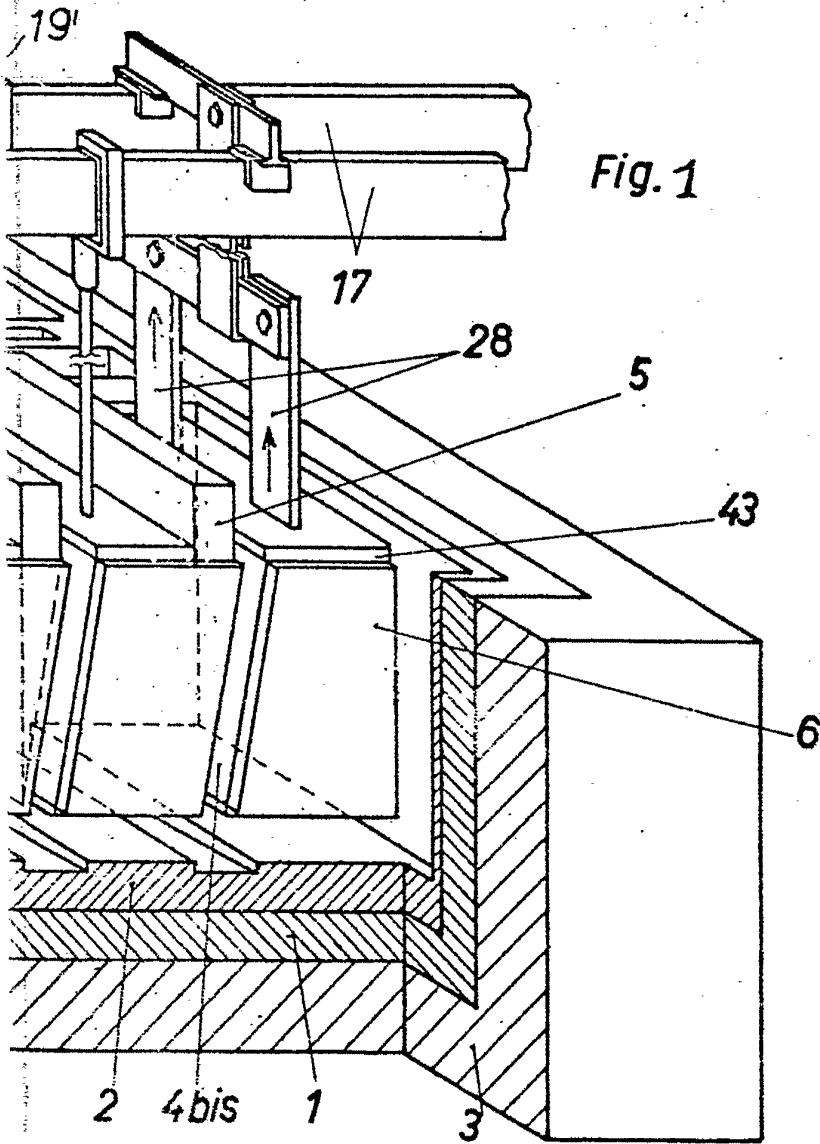


Fig. 1

Madrid, 5 Julio 1967
Jaime Isern
p.p.

Escudero JOSE RODRIGUEZ

**POOR
QUALITY**