

Int. Cl. C 25C

430848

**CONCEDIDA**

-7 ABR. 1976

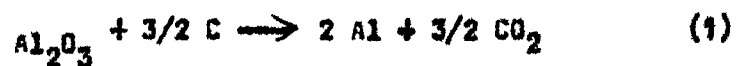
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma - SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG, entidad suiza, residente en CHIPPIS - (SUIZA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTROLISIS EN METAL FUNDIDO CON ÁNODOS INDESGASTABLES".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la electrólisis en metal fundido, ante todo del óxido de aluminio, con unos ánodos que no pueden ser consumidos y que, por lo menos parcialmente, se encuentran protegidos por un gas oxidante.-

5 En la electrólisis según Hall-Heroult, se somete una carga de criolita con óxidos de aluminio  $Al_2O_3$ , disueltos a una temperatura de 940 hasta 1.000°C, a un electrólisis. En este caso, el aluminio, que ha sido separado, está siendo acumulado sobre el fondo - de carbón del crisol de la electrólisis, el cual se encuentra catódicamente conectado, mientras que en los ánodos de carbono se constituye el  $CO_2$  así como - si bien en una parte más reducida -  $CO$ . En 10 este proceso, el ánodo resulta ser gastado por la combustión. Para la reacción:



15 este merma a consecuencia de la combustión se eleva en la teoría a 0,334 kilo C por kilo de aluminio; en la práctica, sin embargo, este consumo llega a alcanzar hasta 0,5 kilo de C por cada kilo de aluminio.-

20 Los ánodos de carbono acusan unas desventajas de diferentes índole, como por ejemplo:

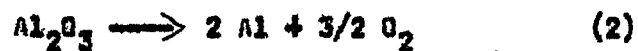
- Como carbono para los ánodos y con el objeto de obtener un aluminio con una pureza aceptable, ha de ser empleado un coque relativamente puro, que tenga un muy reducido contenido en cenizas.-

25 - Debido a la merma producida por la combustión, estos ánodos han de ser empujados de vez en cuando, con la finalidad de que sea mantenida la óptima distancia de interpolación entre la superficie de los ánodos y el nivel del aluminio. Los ánodos, que están afectados por la combustión previa, han de ser periódicamente sustituidos por otros nuevos, mientras que los ánodos de un servicio continuo (ánodos de tipo Søderberg) han de ser oportunamente recargados.-

30 - En el caso de que se emplean unos ánodos que son afectados por la combustión previa, es necesario mantener una fabricación por separado, es decir, una fábrica para los ánodos solamente.-

35 Se comprende que este procedimiento ha de resultar excesivamente costoso, aparte de que el mismo necesita una gran inversión en trabajo.-

Resulta más interesante, desde luego, efectuar la descomposición directa del óxido de aluminio  $Al_2O_3$  en los elementos



40 en un ánodo que no provoca reacción alguna en conjunto con el oxígeno.-

Por medio de este método quedan eliminadas las desventajas antes referidas con respecto a los ánodos de carbono. Como añadidura es segregado como producto secundario el oxígeno, que a continua-

45 ción puede ser utilizado con fines industriales. El ánodo que no  
pueda ser consumido, es de suma utilidad para un horno de tipo blindado  
cuyos gases de escape que se componen, en su mayor parte, de  
oxígeno - pueden ser acumulados y depurados con mucha facilidad. El  
referido horno puede ser controlado de una forma automática. Gra-  
cias a ello, no solamente serán mejoradas las condiciones de trabajo,  
50 sino al mismo tiempo se produce una reducción de los problemas  
relacionados con la protección del medio ambiente.-

Las exigencias, que son puestas a un tal ánodo que no puede ser consumido son sumamente elevadas. Estos ánodos han de ser,  
por ejemplo tal como esto ha sido descrito con más detalle por la  
55 solicitud de Patente Suiza nº 7522/73 resistentes a la corrosión,  
incluso en el caso de regir unas temperaturas de servicio de más -  
de 1.000°C; insolubles dentro de una fusión como asimismo es imprescindible  
que los mismos ánodos tengan una buena conductibilidad eléctrica.-

60 Para aquella superficie del ánodo, la cual se encuentra en contacto con la corriente de fusión corrosiva, interesan como -  
sus materiales básicos ante todo los óxidos como, por ejemplo, el  
óxido de estaño, de hierro, de cromo, de cobalto, de níquel ó bien  
el óxido de cinc.-

65 En la mayor parte de los casos, sin embargo, no es posible que estos óxidos puedan ser sinterizados de una forma densa sin la  
adición de los respectivos aditivos, y los mismos acusan, además,  
a una temperatura de 1.000°C., una resistencia específica que es re-  
lativamente alta. Por tal motivo,, es absolutamente necesario efectuar  
70 unas adiciones de por lo menos uno de los otros óxidos metálicos,  
adición ésta que se lleva a efecto en una concentración del -  
0,01 hasta el 20 por ciento del peso, con preferencia del 0,05 hasta el 2 por ciento,  
con el objeto de mejorar las propiedades del -  
óxido puro.-

75

Con la finalidad de aumentar tanto la condición de la sinterizabilidad, la densidad como asimismo de la conductibilidad, se han podido comprobar que son convenientes las adiciones de óxidos de los metales relacionados a continuación, adiciones éstas que pueden ser aplicadas con óxidos solos ó bien en combinación con otros: Manganeso (Mn), hierro (Fe), antimonio (Sb), Cobre (Cu), niobio (Nb), zinc (Zn), cromo (Cr), cobalto (Co), wolframio (W) cadmio (Cd), circonio (Zr) tántalo (Ta), indio (In), níquel (Ni) calcio (Ca), bario (Ba) y bismuto (Bi).-

80

85

Para la fabricación de los cuerpos cerámicos de óxido de aluminio de esta clase, se puede trabajar de acuerdo con los ya conocidos procedimientos de la tecnología cerámica. La mezcla de óxidos se molida, afín de ser puesta en una determinada forma mediante el prensado o bien a través de la fundición de fanglomerado, realizándose a continuación la sinterización por el hecho de que se realiza un calentamiento a unas altas temperaturas.-

90

95

En la práctica, sin embargo, existe asimismo la posibilidad de que la mezcla de óxidos - mediante un prensado en caliente ó en frío, por medio de la metalización por llama ó bien por plasma, a través de un recubrimiento por capas de detonación, por una segregación física ó bien química de la fase gaseosa ó bien mediante cualquier método ya conocida pueda ser colocada en la forma de un recubrimiento sobre un objeto portador, que pueda servir como el distribuidor, que puede servir como el distribuidor de corriente, efectuándose en el caso de que este fuese necesario - una sinterización posterior. La adherencia del material cerámico de óxidos sobre el respectivo objeto portador puede ser mejorada si la superficie portadora, antes de ser efectuado el recubrimiento, es sometida a tratamiento mecánico, eléctrico ó bien químico que tiene por objeto hacerla rugosa, ó bien si sobre la misma superficie es fijada, mediante la soldadura,

100

105 una tela metálica.-

Al ánodo cerámico de óxido de aluminio de la puede dar -- cualquier forma deseada, se prefiere, sin embargo, la forma de pla- cas ó bien la de cilindros.-

110 Los ánodos cerámicos de esta clase ofrecen las ventajas - que a continuación se relacionan:

- Muy buena resistencia a los cambios de la temperatura;
- Una reducida solubilidad dentro de la corriente de fusión y altas temperaturas;
- Una reducida resistencia específica;
- 115 - Buena resistencia a la oxidación;
- Una porosidad que es desdeseñable.-

120 El electrolito en fusión puede estar compuesto tal como - esto es usual en la práctica, por los fluoruros - y aquí ante todo por la criolita - ó bien por una de las mezclas de óxidos que se co- nocen a través de la literatura del ramo.-

125 Para su empleo en la electrólisis de aluminio, el ánodo - cerámico ha de estar en contacto, por una parte, con la corriente - de fusión así como, por la otra parte, con una línea de alimentación de corriente. La descarga de los iones de  $O^2$  tiene lugar en la super- ficie límite entre la fusión y la cerámica de óxidos; el oxígeno que por ello se ha producido, escapa a través de la fusión.-

130 Por medio de los correspondientes ensayos se ha podido ob- server que cuando un cuerpo cerámico, que está hecho de óxido de es- taño como, por ejemplo, un cilindro, es sumergido en la corriente - de fusión sin tener carga de corriente eléctrica alguna, se produce un muy rápido desgaste de este óxido de estaño. En vista de que el óxido de estaño es, como por la experiencia es sabido, resistente a la criolita, la reacción por lo visto tiene lugar en el aluminio que ha sido disuelto en la criolita y que se encuentra en suspensión:

135



En el caso de que sean empleados electrólitos que se compongan de otras combinaciones que no sea la criolita, pero que, no obstante, contienen también aluminio, se han obtenido unos valores similares.-

140

Si ahora está siendo sometida bajo la corriente eléctrica aquella superficie de los ánodos, la cual se encuentra en contacto con el electrólito en la corriente de fusión, la corrosión resulta ser fuertemente rebajada, pudiendo ser reducida a lo mismo prácticamente a cero si la densidad de la corriente eléctrica excede en todos los lugares de un determinado valor mínimo mínimo. Esta densidad mínima para la corriente eléctrica ha de ser de 0,001 amperio/cm<sup>2</sup>, tal como descrita por la referida Solicitud de Patente Suiza -

145

nº 7522/73; con preferencia, sin embargo, se aplica una densidad de por lo menos 0,01 amperio/cm<sup>2</sup>, pero ante todo un mínimo de 0,025 Amperio/cm<sup>2</sup>.-

150

En la práctica sin embargo, se ha podido comprobar que en determinadas circunstancias puede ser sumamente difícil el conseguir en la totalidad de aquella superficie de los ánodos, la cual se encuentra en contacto con el electrólito, una densidad regular -

155

de la corriente eléctrica dado que la distribución de la corriente no depende tan sólo de la conductibilidad de la cerámica y de la colada o fusión, sino que ella depende al mismo tiempo también de la geometría de la respectiva celda, de las condiciones de tipo local para la corriente, de la temperatura del baño como asimismo de

160

otros factores más. La densidad de la corriente por la superficie sumergida de los ánodos no solamente puede volverse irregular, sino que en algunas circunstancias la misma también se podrá quedar en unos lugares determinados por debajo del respectivo valor mínimo exigido, lo que tendría por consecuencia que en estos mismos lugares se produzca la reacción de la corrosión (3) antes referida.-

165

170 Por tal motivo, la presente invención se basa en el objetivo de crear un procedimiento para la electrólisis en metal fundido, ante todo del óxido de aluminio, el cual se lleva a efecto dentro de una celda, que vá equipada con uno ó bien varios ánodos -- con unas superficies de trabajo hechas de un material cerámico de óxido, procedimiento según el cual se encuentra protegida la totalidad de la superficie de los ánodos la que ha sido sumergida en la fusión. Gracias a este procedimiento, ya no se podrán presentar los inconvenientes arriba mencionados, siendo por completo impedido que 175 de produzca una corrosión anódica.- De acuerdo con la presente invención este objetivo es alcanzado por el hecho de que por lo menos aquellas partes de la superficie anódica, las cuales no están protegidas por una suficiente densidad de la corriente, están siendo barridas por un gas oxidante.-

180 Para tal finalidad se ha provisto que el ánodo vaya equipado con todo un sistema de poros y/o canales, que permiten la llegada del gas a, por lo menos una parte de la superficie del ánodo.-

185 Los referidos gases oxidantes pueden estar compuestos por las siguientes combinaciones, que a su vez pueden ser utilizadas de una manera individual ó bien en combinación con otras, a saber: Oxígeno, aire, cloro, dióxido de carbono ó bien el óxido de nitrógeno.

190 En los lugares correspondientes, el respectivo gas sale a través de los poros o bien canales que han sido previstos en la superficie del ánodo, la cual está hecha de una cerámica de óxidos, entrando en la celda de la celda.-

195 La carga mínima del gas asciende a  $0,01 \text{ mmol}/(\text{cm}^2\text{h})$ ; con preferencia se aplica sin embargo, por lo menos  $0,1 \text{ mmol}/(\text{cm}^2\text{h})$ , pero en especial una carga de, por lo menos  $0,2 \text{ mmol}/(\text{cm}^2\text{h})$  del gas oxidante.-

Los poros del ánodo de la presente invención son producidos por el hecho de añadir una sustancia auxiliar para la sinterización a la respectiva material básica ó bien por el hecho de elegir

tanto la temperatura como asimismo el tiempo de la sinterización de una manera tal que la estructura final no sea del todo densa. Como  
200 añadidura, existe la posibilidad de que antes de efectuar la sinterización puedan ser agregadas unas sustancias adicionales que durante el mismo proceso de la sinterización se evaporan ó bien que posteriormente podrán ser disueltas de una forma química de la estructura cerámica de óxidos.-

205 También es posible que el ánodo vaya equipado con unos canales que antes ó bien despues del proceso de la sinterización serán abiertos.-

En las figuras del plano adjunto han sido representadas - en una sección vertical unas variantes diferentes de ejecución para los ánodos que de acuerdo con la presente invención están hechos de cerámica de óxidos, ánodos éstos que han sido sumergidos en la  
210 solución de un electrolito. En el presente caso se ha supuesto que el cátodo se extiende de una forma paralela con respecto al fondo del ánodo así como de que la corriente salga por completo por el mismo fondo del ánodo. En el referido plano indica:  
215

La figura 1 - Un ánodo que posee una estructura porosa - en la parte de la superficie lateral, con una protección de los lugares que están sin corriente, por medio de la aplicación de un gas oxidante desde fuera, mientras que:

220 La figura 2 representa un ánodo que posee una estructura porosa por la totalidad de la superficie, recibiendo el mismo una protección de sus lugares que están sin corriente a través de la desviación del gas anódico.-

El ánodo previsto para la electrólisis en metal fundido, antes todo del  $Al_2O_3$ , el cual ha sido representado por la figura 1, está siendo protegido en todos aquellos lugares, que acusan una densidad demasiado reducida de la corriente, contra el ataque de un metal disuelto y en suspensión, por medio de un gas oxidante que sale  
225

del mismo ánodo en la zona de su superficie lateral que es porosa.

230 El conductor 1 de la corriente está compuesto por un metal ó bien por otra materia que sea conductora de electrones, tal como son por -- ejemplo, el carburo, el nitruro, ó bien el boruro. La parte de la cerámica de óxidos 2 de este ánodo se encuentra, por lo menos en parte en contacto con el electrolito en fusión 3. El gas oxidante está --

235 siendo suministrado por medio del canal 4, con el objeto de salir a continuación de una manera regular en la superficie anódica, a -- través de unos agujeros que se han previsto dentro del distribuidor 5 para la corriente así como por los poros 7 dispuestos en la cerámica de óxidos de la superficie laterales. Este distribuidor 5 para

240 la corriente está compuesto, a su vez, por un cuerpo hueco o bien -- por una tela metálica que se ha previsto en la parte central del -- ánodo; el mismo rebaja la resistencia interior del ánodo y facilita, por lo tanto una distribución regular de la corriente. Este distribuidor de la corriente está hecho de un metal, con preferencia --

245 de níquel, cobre, cobalto, molibdeno ó bien de una aleaciones de estas; no obstante, también existe la posibilidad de que el mismo esté hecho de unos materiales no metálicos, que a la respectiva temperatura de servicio son conductores de electrones, tales como por ejemplo, el carburo, el nitrato, el boruro ó bien las mezclas de estas sustancias. Es de suma importancia que el referido distribuidor de la corriente conduzca el gas oxidante hacia la cerámica porosa --

250 de los óxidos de la superficie del ánodo, sin realizar reacción a la temperatura del servicio ni con el gas oxidante ni tampoco con la cerámica de los óxidos. Existe la posibilidad de que tanto el conductor 1 de la corriente como asimismo el respectivo distribuidor 5 puedan estar hechos de un mismo material, pudiendo ser fabricados ambos, en su caso, como una sola pieza.--

La figura 2 representa a un ánodo que ha sido sumergido -- por completo y para el cual no hace falta realizar la alimentación

260 con el gas de protección oxidante desde la parte exterior. Este ángulo ha sido concebido de una forma tal que el gas anódico, que ha sido generado, pueda ser conducido desde los lugares que tengan una densidad suficiente de la corriente, hacia aquellos lugares en los que la densidad de la corriente no alcanza un determinado valor mínimo. En este caso, la fuerza impulsora está siendo constituida por la presión del líquido, la cual depende de la profundidad de la inmersión. El conductor de corriente 1, que ha sido sumergido en el material en fusión 3, es recubierto por una capa de protección 6, que se compone de un material con una mala conductibilidad, el cual es al mismo tiempo resistente a la fusión, tal como por ejemplo, el nitrato de boro, el óxido de aluminio así como el óxido de magnesio, que hayan sido eléctricamente fundidos. La introducción del electrolito 3 en los poros 7 de la cerámica de óxidos 2 queda impedida, si el diámetro de los poros es, desde luego, lo necesariamente pequeño por una alta tensión superficial así como al mismo tiempo por una reducida irrigación de la fusión. Si ahora sin embargo, con los referidos poros de un mayor diámetro ó bien en el caso de que hayan sido dispuestos unos canales, entonces es posible que el material en fusión pueda introducirse en los mismos. En tal caso, por lo menos los pasos 8 que atraviesan el referido distribuidor 5 para la corriente, habrían de ser revestidos con una capa que tenga una mala conductibilidad y que al mismo tiempo sea resistente a la corrosión, capa ésta que puede estar hecha del mismo material como la capa de protección 6 antes referida.

265 De acuerdo con una variante de ejecución, que aquí no ha sido representada, es posible de que una mezcla de gases oxidantes, entre aquellos gases que son suministrados desde la parte exterior y el gas anódico separado, pueda ser conducida hacia los lugares no protegidos. De este modo, por ejemplo, existe la posibilidad de que los ánodos con unas superficies de cerámica de óxidos densas, es de

270

275

280

285

290

295 cir no porosas, pueden ser protegidas, en sus lugares que tengan una densidad demasiado reducida de la corriente, contra la reducción ó desgaste por el hecho de que tanto la geometría como asimismo la equipación de la celda sean elegidas de una forma tal que el gas anódico generado así como en su caso los gases oxidantes que han sido introducidos en el material en fusión desde la parte exterior, tengan que escaparse a lo largo de la referida superficie anódica.-

300 Gracias a la formación de unas ranuras en la superficie del fondo de este ánodo, las cuales se extienden desde la parte central hacia la circunferencia, se podrá constituir una evacuación para el gas con una distribución regular.-

305 En el ejemplo de ejecución que a continuación se detalla, se comprueba el efecto de las medidas antes propuestas por el hecho de examinar la eficacia de una película de oxígeno prevista en una probeta que está hecha de un material cerámico de óxidos, la cual ha sido introducida, sin corriente alguna, en la fusión de la criolita.-

310 Con la finalidad de confeccionar la probeta, se emplean como material portador un óxido de estaño, que acusa las siguientes propiedades:

Pureza: menos del 99,9%

Densidad efectiva 6,94 grs./cm<sup>3</sup>

Tamaño de granulación: < 5  $\mu$ m

315 Como medio auxiliar para la sinterización se emplea el dióxido de manganeso. Para la fabricación de una cerámica densa del SnO<sub>2</sub> se necesita, por lo menos, el 0,3% del dióxido de manganeso. Ahora bien, como quiera que se desea obtener un cuerpo sinterizado que por lo menos en parte sea poroso, el material portador está siendo mezclado tan sólo con el 0,1% del MnO<sub>2</sub>, afín de serolido a continuación de una forma seca dentro de un mezclador.-

320 De esta cantidad 250 gramos son puestos en un molde de tipo "Vinamold" que tiene una forma cilíndrica con el objeto de ser con-

325 primidos de una manera manual por un cilindro de hierro. El molde -  
relleno de este modo es puesto dentro de la cámara de presión de una  
prensa isostática. La presión está siendo aumentada dentro de tres  
minutos, desde cero hasta 2.000 kilos/cm<sup>2</sup> dejando la presión duran-  
te diez segundos en su punto máximo, al objeto de disminuirla a con-  
tinuación del todo en unos pocos segundos. El cuerpo ("verde") del -  
ensayo no sinterizado es extraído del molde afín de ser pulido y se  
330 parado en unas piezas individuales de aproximadamente 6 cms, de lon-  
gitud. A continuación, estas piezas individuales de una forma cilín-  
drica son ahuecadas con un taladro de un diámetro de 1 centímetro,  
a lo largo de su eje cilíndrico, en una profundidad de 5,5 cms., de  
modo que la pared de la otra superficie frontal tiene todavía un es-  
pesor de aproximadamente 0,5 cm.-

335 Estas piezas "verdes" comprimidas son ahora calentadas des-  
de la temperatura de ambiente a una temperatura de 1.250°C, durante  
18 horas y dentro de un horno con varillas de calefacción que están  
hechas de molibdeno disiliciuro, esta temperatura es mantenida duran-  
te otras cinco horas, con el fin de dejar enfriar el horno luego du-  
rante las 24 horas siguientes hasta 400 grados. Después de haber al-  
340 canzado esta temperatura, los cuerpos sinterizados son extrai-  
dos del horno, realizándose después de efectuar el enfriamiento a la  
temperatura de ambiente, tanto la pesada, la medición de los cuerpos  
de ensayo, como asimismo el cálculo de la densidad de los mismos,  
es decir:

345 Diámetro exterior 2,46 cms.  
Superficie frontal 4,75 cm<sup>2</sup>  
Densidad que ha sido medida 4,53 grs/cm<sup>3</sup>  
Densidad teórica en por cien 65,5

350 La comparación de la densidad medida con la densidad teóri-  
ca permite la conclusión de que estos cuerpos de ensayo sinterizados  
tienen una acusada porosidad relativa.-

355 Sobre la superficie exterior de estas probetas se fija por medio de una cementación un anillo hecho de óxido de aluminio que es altamente sinterizado, el cual tiene aproximadamente la misma longitud, llenándose el hueco intermedio con una levigación de arcilla metalúrgica; este conjunto es sinterizado de una manera tal que un extremo del referido anillo de protección se encuentra completamente enrasado con la superficie frontal llena de la probeta. Gracias a ello, la superficie frontal llena de este cuerpo de ensayo, que es poroso y que está hecho de óxido de estaño, es libremente accesible, 360 mientras que la superficie exterior se encuentra cubierta por completa ó bien en su mayor parte.-

365 De la misma manera se fija, también por una cementación, en el taladro central de estos cuerpos de ensayo un tubo de óxido de aluminio altamente sinterizado, tubo éste que con preferencia llega hasta el mismo extremo del taladro y que sobreesale un poco de los cuerpos de ensayo.-

370 Una probeta que ha sido preparada de esta manera, ha de ser sumergida por unos 2 cms. de profundidad en una fusión ó colada de criolita que tiene la siguiente composición.-

Criolita	1.105 gr.	= 85%
Arcilla metalúrgica	130 gr.	= 10%
AlF <sub>3</sub>	65 gr.	= 5%

375 Esta colada se encuentra puesta por encima de 100 gramos de aluminio líquido, que ha sido dispuesto con el objeto de aproximarse lo más cerca posible a las condiciones de la electrólisis técnica, en la que el baño está saturado de aluminio.-

380 Este baño de la electrólisis se encuentra dentro de un crisol de grafito que tiene un diámetro de 11 cms. así como una profundidad de igualmente 11 cms., mientras que la altura del baño es de aproximadamente 6 cms. Este baño está siendo calentado desde fuera por medio de cuatro placas de calentamiento, que en conjunto tienen

una potencia de 3,6 kilovatios.-

385 Despues de ser efectuada la inmersión de la probeta, sin corriente alguna, a través del referido tubo de óxido de aluminio - el cual ha sido fijado por una cementación - se introduce de una forma directa una determinada cantidad de oxígeno que - tanto debido al anillo exterior de óxido de aluminio, el cual es bastante denso, como asimismo por el referido revestimiento del taladro, que igualmente es muy denso - obligada a salirse de una manera regular por la estructura porosa de la superficie del fondo, introduciéndose el oxígeno en la fusión de la criolita. Con ello la superficie del fondo de la probeta es recubierta con una película de oxígeno fina, que tiene por objeto impedir la reducción ó el desgaste en la cerámica de óxidos.-

395 Una vez terminado el ensayo, la probeta es extraída de la fusión al objeto de ser enfriada. A continuación se mide con un pie de rey la reducción en la longitud de la cerámica de óxidos de estos cuerpos de ensayo, calculándose asimismo la norma específica por la corrosión en  $\text{cm}^3$  de material por hora.-

400 TABLA I

Ensayo	Duración del Ensayo (horas)	Aplicación del oxígeno en (m mol) $(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	Corrosión de la superficie del fondo $\frac{(\text{cm}^3)}{(\text{cm}^2 \cdot \text{h})}$
1	42	0	0,0083
2	41	0,10	0,0014
3	42	0,25	No puede ser medida.
4	42	1,03	No puede ser medida.
5	41	11,2	No puede ser medida.

410 La presente tabla refleja que la superficie de fondo del cuerpo de ensayo sufre, al no tener una protección de oxígeno, una fuerte corrosión. Tan sólo por una aplicación de oxígeno de 0,1 mmol/

415 (cm<sup>2</sup>.h) ya es reducida sensiblemente la norma ocasionada por la co-  
rrosión, pero esta norma, sin embargo, todavía puede ser medida. En  
el caso de efectuar una aplicación del oxígeno de 0,25 mmol/cm<sup>2</sup>.h.)  
y aún más cantidad, ya no puede ser observado un ataque a la super-  
ficie de fondo del cuerpo de ensayo, ni tampoco podrá ser medido el  
420 mismo.-

De estos resultados puede ser sacada la conclusión de que  
la superficie de la cerámica de óxidos obtiene, por medio de una pe-  
lícula de oxígeno, que es producida sin corriente alguna, una muy -  
efectiva protección contra la reducción o desgaste que se produce -  
425 a consecuencia de un aluminio disuelto que se encuentra en suspensión.

#### REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la electrólisis en metal fundido con ánodos  
indegradables; aplicados en especial para la electrólisis de óxi-  
do de aluminio, en una celda que vá equipada con uno o varios ánodos  
430 dotados de superficies de trabajo de material óxido-cerámico, carac-  
terizado porque por lo menos aquellas partes de las superficies del  
ánodo que no están protegidas por una densidad suficiente de la co-  
rriente, son barridas por un gas oxidante.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque -  
435 el ánodo vá dotado de un sistema de poros y/o canales, que permite  
la admisión de gas a al menos una parte de la superficie del ánodo.-

3ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª caracterizado porque el  
gas oxidante es introducido desde el exterior, siendo conducido en  
el interior del ánodo a las partes de la superficie anódica que son  
440 con una densidad de corriente insuficiente.-


4ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque -  
el gas anódico generado es conducido desde los lugares de la super-  
ficie anódica de suficiente densidad de corriente a los lugares que  
acusan una densidad de corriente insuficiente.-

- 445 5<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el gas oxidante es introducido desde el exterior al flujo de fusión de tal manera que, el mismo escape a lo largo de aquellas partes de la superficie anódica que acusan una densidad de corriente insuficiente.-
- 450 6<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> y 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se aplican como gas oxidante oxígeno, aire, cloro, fluor, dióxido de carbono óxido de nitrógeno o mezclas de los mismos.-
- 7<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicaciones 1<sup>a</sup> 3<sup>a</sup> y 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se aplica como gas oxidante una mezcla de gas anódico y, al menos, un gas suministrado desde el exterior.-
- 455 8<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicaciones 1<sup>a</sup> 3<sup>a</sup> y 7<sup>a</sup>, caracterizado porque la carga mínima de gas es de 0,01 mmol/cm<sup>2</sup>.h).-
- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 8<sup>a</sup> caracterizado porque la carga mínima de gas es de 0,1 mmol/(cm<sup>2</sup>.h).-
- 460 10<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque la carga mínima del gas es de 0,2 mmol/(cm<sup>2</sup>.h).-
- 11<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 1<sup>a</sup> caracterizado porque se aplica un electrólito compuesto sobre la base de criolita.-
- 12<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 1<sup>a</sup> caracterizado porque se aplica un electrólito compuesto sobre la base de óxidos.-
- 465 13<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque al menos una parte de la superficie del ánodo consta de un material óxido, cerámico poroso sobre la base de óxido de estaño, de hierro, de cromo, de cobalto, de níquel, ó de óxido de cinc.-
- 470 14<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 13<sup>a</sup> caracterizado porque la materia básica del ánodo está compuesta por uno de los referidos óxidos con, por lo menos otro óxido metálico más.-
- 15<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el material óxido-cerámico consta de SnO<sub>2</sub> y al menos otro óxido metálico en una concentración de 0,01-20% cada uno.-
- 475

- 16.- Procedimiento; para la electrólisis en metal fundido con ánodos indeagastables; según reivindicación 15, caracterizado porque los óxidos metálicos se presentan con una concentración de 0,05-2% cada uno.-
- 480 17.- Procedimiento; según reivindicación 16 caracterizado porque los componentes metálicos de los óxidos adicionales son Mn, Fe, Sb, Cu, Nb, Zn, Cr, Co, W, Cd, Zr, Ta, In, Ni, Ca, Ba, Bi.-
- 18.- Procedimiento; según reivindicación 17 caracterizado porque el ánodo vé equipado, con 0,1% de  $MnO_2$ .-
- 485 19.- Procedimiento; según reivindicaciones 2<sup>a</sup> 13<sup>a</sup>-18<sup>a</sup>, caracterizg de porque el ánodo vé provisto de un distribuidor de corriente eléctrica, que es, al menos en parte permeable al gas y no entra en el campo de temperaturas de 1.000°C en ninguna reacción con el gas oxidante y la capa óxido-cerámica.-
- 490 20.- Procedimiento; según reivindicación 19, caracterizado porque el distribuidor de corriente eléctrica del ánodo consta de un metal o carburo, nitrito o boruro conductores de electrones.-
- 21.- Procedimiento; según reivindicación 20, caracterizado porque el metal del distribuidor de corriente eléctrica consta de níquel, cobre, cobalto, molibdeno o de aleaciones de los mismos.-
- 495 22.- Procedimiento; según reivindicación 1<sup>a</sup> caracterizado por estar provisto en el ánodo un sistema de alimentación de gas que conduce desde el exterior a la superficie óxido-cerámica.-
- 23.- Procedimiento; según reivindicación 2<sup>a</sup> caracterizado porque -
- 500 las distintas partes de la superficie óxido-cerámica del ánodo se encuentran unidas entre sí por un sistema de conducción de gas.-
- 24.- Procedimiento; según reivindicación 2<sup>a</sup> caracterizado porque - las superficies del fondo del ánodo está dotada de unos canales que se extienden desde el centro hacia la periferia del mismo.-
- 25.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTROLISIS EN METAL FUNDIDO CON ANODOS INDEAGASTABLES".-

Consta la presente memoria descriptiva de die-  
ciocho hojas numeradas y mecanografiadas por una sola, a las que se  
les acompaña un plano para su mejor comprensión.-

Madrid, 9 OCT. 1974

RODOLFO DE LA TORRE  
P. P.  
  
MILU García Arceaga



23

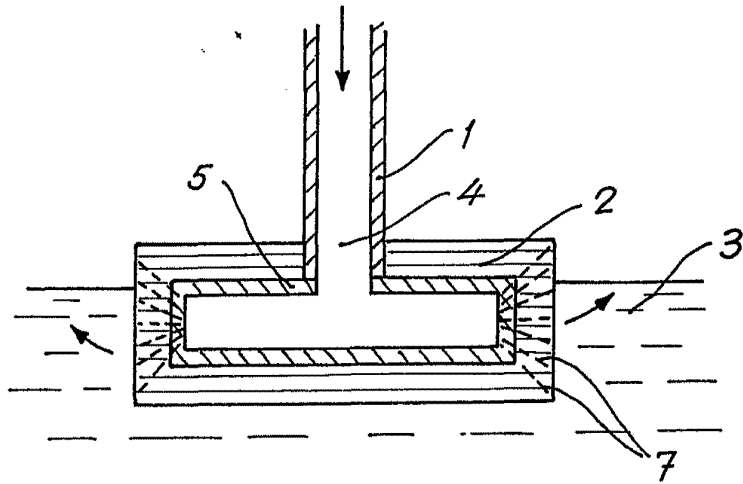


FIG. 1

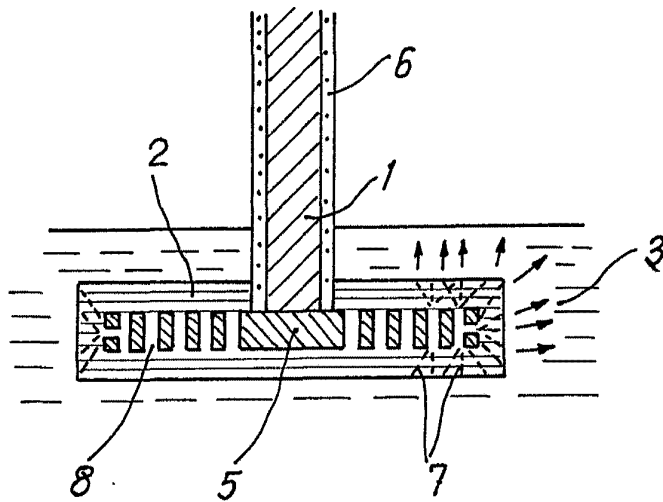


FIG. 2

Madrid, 25 OCT 1974

RODOLFO DE LA TORRE  
P. P.

Enrico García Arceaga

Escala variable