



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 AT
	21	454.191	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		13.12.1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
645.533	31.12.1975	ESTADOS UNIDOS
645.534	31.12.1975	
717.699	25.8.1976	
717.700	25.8.1976	

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25C	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN METODO PARA LA PRODUCCION ELECTROLITICA DE METAL EMPLEANDO ELEMENTOS QUE SE PROYECTAN FUERA DE UNA BASE DE METAL FUNDIDO.

71 SOLICITANTE (S)

ALUMINUM COMPANY OF AMERICA.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Alcoa Building, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Perry Alanson Foster y Stanley Carlton Jacobs. Ambos estadounidenses.

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

La presente invención se refiere a la producción de metal por electrólisis de un compuesto del metal disuelto en disolvente licuado, y, más particularmente, a métodos para producir aluminio por electrólisis de un compuesto de aluminio disuelto en un disolvente licuado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar métodos para la producción electrolítica de metal, cuyos métodos utilizan situaciones ventajosas del área de superficie catódica con respecto a la base de metal fundido, disolvente licuado y ánodo.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la producción electrolítica de metal, que comprende electrolizar, entre áreas de superficie anódica y catódica, un compuesto del metal disuelto en un disolvente licuado, efectuándose la electrolización a una temperatura tal que se forma el metal en estado licuado, recogándose en una base de metal fundido, en el cual la mejora incluye la provisión de un área de superficie catódica en forma de una serie de elementos que se proyectan fuera de la base al interior del disolvente en dirección al área de superficie anódica para establecer una serie de posiciones en las cuales la distancia ánodo-cátodo es de hasta 1-1/4 pulgadas (3,17 cm.).

La fig. 1 es un corte transversal en alzado de una célula que utiliza una forma de realización de métodos según la presente invención;

la fig. 2 es una vista en corte transversal tomada sobre la línea II-II de la fig. 1;

las figs. 3 y 5 son cortes transversales en alzado, con porciones seccionadas y con el electrólito eliminado, de otras formas de realización de los métodos de la presente in-

vención;

las figs. 4 y 6 son vistas en corte transversal tomadas sobre las líneas IV-IV y VI-VI de las figs. 3 y 5, respectivamente; y

5            la fig. 7 es una vista en planta de la parte inferior de una célula que utiliza una forma de realización de los métodos de la presente invención.

Refiriéndonos en primer lugar a las figs. 1 y 2, éstas ilustran una forma de realización de los métodos de la presente invención. Es de especial significación en esta forma de realización la provisión de un área de superficie catódica en forma de una serie de elementos, en este caso pasadores cilíndricos 10, que se proyectan fuera de la base de metal fundido 11 al interior del disolvente 12 en dirección al ánodo 13 para establecer una serie de posiciones en las cuales la distancia ánodo-cátodo  $x$  es de hasta  $1-1/4$  pulgadas (3,17 cm.), o sea inferior o igual a  $1-1/4$  pulgadas (3,17 cm.). Con preferencia, esta distancia  $x$  es menor de o igual a una pulgada (2,54 cm.); más preferentemente, menor de o igual a  $3/4$  pulgada (1,90 cm.).

10

15

20            Con una disminución de la distancia  $x$ , la caída de voltaje experimentada en el disolvente resulta ventajosamente menor. La base de metal 11 no es llevada tan bajo, por ejemplo en la colada, para permitir que el disolvente 12 entre en contacto con el suelo de la célula.

25            El perímetro del ánodo 13 ha sido proyectado sobre el plano de la fig. 2 con el fin de mostrar cómo el ánodo se halla dimensionado y situado para posarse sobre la serie de pasadores 10.

30            Ciertas porciones de lo que se representa en las figs. 1 y 2 pueden sin duda ser alteradas, dentro del más amplio

concepto de la presente invención, por los expertos en la técnica, incluyendo tales porciones un conductor 14 al ánodo desde el generador de corriente, un conductor catódico 15 desde el generador de corriente a un crisol conductivo 16 que se halla en contacto con los pasadores 10, un revestimiento aislante 17, y un manguito aislante 18. El manguito 18 se extiende hacia abajo en contacto con el ánodo 13 y sirve para prevenir un cortocircuito de la corriente eléctrica entre el conductor 14 y el crisol 16, por ejemplo por medio de una escoria superficial en forma de partículas carbonosas susceptible de posarse sobre la superficie del disolvente 12. Ventajoso con relación a un aspecto subsidiario de esta forma de realización, por ejemplo como protección contra la re-oxidación del metal producido, es el hecho de que la base de metal es más catódica que el ánodo, siendo esto debido a que la base de metal 11 permanece en contacto con el mismo crisol conductivo 16 que suministra la corriente catódica a los pasadores 10.

Una de las características importantes del método general que forma la base de las figs. 1 y 2 es que los elementos forman posiciones de distancia ánodo-cátodo x minimizada, de suerte que la acción electrolítica tiene lugar principalmente en dichas posiciones. Esto significa una mínima caída del voltaje experimentada por la corriente electrolítica a su paso a través del electrólito disolvente 12. Significa asimismo que la turbulencia magnética en la base de metal 11 no puede ya impedir el logro de las distancias minimizadas ánodo-cátodo. La zona efectiva de acción electrolítica ha sido retirada de la zona de la superficie superior 19 de la base de metal y llevada a la zona de los extremos 20 de una serie de elementos que se proyectan hacia arriba fuera de la base.

Resulta ventajoso el que los elementos sean humectados por el metal que se está produciendo. Esto evita la creación de glóbulos de metal de gran tamaño en los extremos 20 de los elementos más próximos al ánodo, reduciéndose por ende el riesgo de formación de cortocircuito, y proporciona un revestimiento protector del metal producido sobre los elementos que puede ser ventajoso en cuanto a aumentar la vida útil de éstos. La distancia  $x$  puede hacerse lo más reducida posible, pero no debe ser tan pequeña que la corriente eléctrica comience a cortocircuitar desde el ánodo, a través del metal licuado en los extremos 20, y al interior de los elementos, sin pasar a través del disolvente. Cuanto más fácilmente sean humectados los elementos por el metal que se produce más podrá minimizarse la distancia  $x$ , por cuanto existe una ausencia de grandes glóbulos de metal en los extremos 20. Esta ventaja de humectar tiene vigencia en la forma de realización de, por ejemplo, las figs. 5 y 6, por cuanto en tal caso el metal licuado en los centros de los tubos no se comba o hace bolsas hacia arriba, lo que ocurriría si el material de los tubos no fuera humectado por el metal licuado. Se ha comprobado que una distancia mínima típica  $x$  es de  $1/4$  pulgada (0,63 cm.) aunque, con una mejor humectación, es completamente concebible que pudiera reducirse  $x$  a  $1/8$  pulgada (0,32 cm.) o incluso a  $1/16$  pulgada (0,16 cm.).

El hecho de que los elementos se hallen dispuestos en forma de conjunto ordenado es ventajoso para asegurar el relleno del compuesto disuelto del metal que está produciéndose en los lugares de mínima distancia ánodo-cátodo en los cuales se lleva principalmente a cabo la electrólisis. Como contraste, si en lugar de una serie de elementos, se dispusiera

solamente un cátodo esencialmente plano, aunque acaso inclinado para efectos de drenaje, entonces no existirían depósitos 21 de disolvente utilizables para llenar gran parte de la zona de actividad electrolítica con nuevo compuesto disuelto. Con el fin de asegurar que los cuerpos de disolvente 21 sean depósitos adecuados del compuesto que está siendo electrolizado, es conveniente que la distancia y que separa la base de metal del ánodo sea al menos de 1-1/2 pulgadas (3,81 cm.). Con preferencia, la distancia y debe ser al menos 2 pulgadas (5,08 cm.). Más preferentemente, debe ser 2-1/2 pulgadas (6,35 cm.).

En el más amplio concepto de la forma de realización de las figs. 1 y 2, no hay necesidad de que exista ningún orden particular en la disposición de los elementos. Por ejemplo, pueden disponerse en el fondo de la célula en puntos escogidos completamente al azar. Sin embargo, se apreciará que será lograda una utilización más eficaz de la zona de electrólisis si existe regularidad en la disposición. Los elementos se representan en la fig. 2 dispuestos en las esquinas de un teselado regular de cuadrados mutuamente congruentes. Otra posibilidad sería disponer los elementos en las esquinas de un teselado regular de triángulos equiláteros mutuamente congruentes. La terminología geométrica que aquí se emplea se halla basada en MATHEMATICAL MODELS, por H.M. Cundy et al., segunda edición, Oxford University Press (1961), páginas 59 y 60.

Asímismo en el más amplio concepto de la invención puede desistirse del trazado circular 22 de los elementos representado en la fig. 2. Por ejemplo, para el teselado de cuadrados, puede resultar ventajoso dotar a los elementos de un trazado cuadrado, y, para el teselado de triángulos equiláteros, la elección sería un trazado triangular equilátero. Si

bien al menos una parte de los elementos debe ser sólida, el trazado puede incluso ser, por ejemplo, el de un anillo, como en la fig. 6.

5 Un teselado de rectángulos es otra posibilidad para la disposición de los elementos, y los propios elementos pueden presentar un trazado rectangular. Véase fig. 7.

10 Refiriéndonos ahora a las figs. 3 y 4, se ilustra otra forma de realización de los métodos de la presente invención. La fig. 3 se relaciona con la fig. 4 en la forma ilustrada por la línea en sección III-III de la fig. 4. En esta forma de realización, es de especial significación el hecho de que se ha dispuesto el área de superficie catódica de manera que la serie de elementos presente la forma de una parrilla 23 introducida en el disolvente. No esencial al más amplio concepto que sirve de base a esta forma de realización es la manera particular en la cual se transfiere la corriente catódica entre la parrilla y el generador de corriente, siendo en este caso por medio de un poste 24 que sustenta en posición central la parrilla y va fijado en el fondo del crisol 16. Aquí, conviene hacer observar que el metal fundido situado enfrente del poste 24 en la fig. 3 ha sido arrollado a fin de mostrar que el poste 24 se extiende hacia abajo hasta el fondo del crisol. Tampoco es esencial para el más amplio concepto de la invención la restante estructura ya descrita con respecto a las 25 figs. 1 y 2. Según una forma de realización preferida, no obstante, se utiliza el único poste central, dado que en este caso la parrilla es libre de experimentar expansiones térmicas sin afectar el contacto del poste con el fondo de la célula. También con preferencia la parrilla presenta una superficie 30 25 vuelta hacia el ánodo 13, según se representa.

Como en el caso de la forma de realización de las  
figs. 1 y 2, esta forma de realización que utiliza una parrilla  
proporciona la posibilidad de una distancia ánodo-cátodo x re-  
ducida, sin que haya que preocuparse acerca de turbulencia mag-  
5 néticamente causada en la base de metal 11 situada por debajo.

También en esta forma de realización, existe la ven-  
taja de que el relleno de los lugares principalmente activos  
en la electrólisis con el compuesto que está siendo electroli-  
zado es posible a partir de los depósitos de electrólito que  
10 yacen en los orificios 26 de la parrilla y, a través de los  
orificios, a partir del electrólito que permanece en el lado  
de la parrilla opuesto al situado enfrente del ánodo. Para  
promover este relleno, es conveniente, cuando se halla presen-  
te una base de metal, que la distancia y sea al menos de 1-1/2  
15 pulgadas (3,81 cm.) más el grueso de la parrilla, siendo la  
cifra de 1-1;2 pulgadas (3,81 cm.) preferentemente 2 pulgadas  
(5,08 cm.), más preferentemente 2-1/2 pulgadas (6,35 cm.).  
Así, el funcionamiento de la célula no debe permitir que la  
base de metal alcance la superficie 27 de la parrilla opuesta  
20 a la situada enfrente del ánodo, ya que entonces no existe nin-  
guna comunicación entre el disolvente en los orificios y el  
resto del disolvente.

El metal formado por la electrólisis se deposita  
primero principalmente sobre las superficies de la parrilla  
25 que se extienden más próximas al ánodo, o sea sobre la super-  
ficie 25 en la forma de realización ilustrada. Este aluminio  
aumenta en cierto grado y después se desliza hacia fuera, a  
través de los orificios 26 en la forma de realización ilus-  
trada, a la base 11 de metal fundido que se extiende por de-  
30 bajo. Este deslizamiento es facilitado cuando el material de

la parrilla es humectado por el metal licuado. Se ha comprobado que, en cualquier caso particular de temperatura de funcionamiento de la célula, metal, disolvente, etc., los orificios 26 de la parrilla deben ser con frecuencia más grandes que algún tamaño mínimo, a fin de facilitar el escurrimiento del metal fundido producido y el relleno de disolvente gastado en los lugares de distancia ánodo-cátodo minimizada en los cuales es más activa la electrólisis. Por ejemplo, en la forma de realización representada, para metal de aluminio, utilizando alúmina como compuesto, se comprobó que orificios de un diámetro interior de 3/4 de pulgada (1,90 cm.) proporcionaron una operación suave, en tanto que orificios de un diámetro de 1/2 pulgada (1,27 cm.) dieron evidencia de obturarse durante la operación.

Existen varias posibilidades para proporcionar la parrilla de esta forma de realización. Por ejemplo, puede formarse completamente a partir de un material, como fué el caso en el Ejemplo II que se cita más adelante. Como alternativa, se prevé que pueda revestirse una parrilla de acero con metal duro refractario para lograr esencialmente el mismo objeto. Además, la parrilla puede ser del tipo caracterizado por orificios que se extiendan al borde, de tal manera que no presenten configuraciones cerradas. Las configuraciones de los orificios pueden ser cuadradas o rectangulares, por ejemplo, en lugar de redondas.

Los orificios de la parrilla pueden disponerse en las esquinas del teselado regular. Véanse las observaciones anteriores con respecto a las figs. 1 y 2. Así, se comprenderá que, si bien se representan cuatro orificios en la forma de realización de las figs. 3 y 4, se utilizaría con preferen-

cia una parrilla de un tamaño mucho mayor con muchos más orificios para una célula de tamaño industrial.

Refiriéndonos ahora a las figs. 5 y 6, se ilustra otra forma de realización de los métodos de la presente invención. De significación con respecto al más amplio concepto en que se basa esta forma de realización es la provisión de un área de superficie catódica en la cual la serie de elementos presenta la forma de cuerpos huecos que contienen material licuado. En la forma de realización particular ilustrada, los tubos 28 van fijados en el fondo del crisol 16 y se proyectan fuera de la base de metal fundido 11. Terminan justamente antes de alcanzar el ánodo 29. Los extremos del tubo 30 más próximos al ánodo están abiertos, y los tubos se llenan de metal licuado 31. Como quiera que el metal licuado se halla en contacto con el material eléctricamente conductor del crisol 16 que se encuentra por debajo, resultan posiciones de distancia ánodo-cátodo x minimizadas, en las cuales el área de superficie catódica es provista al menos por el metal licuado contenido en los tubos. Si los propios tubos son conductores, sus bordes 32 dispuestos en los extremos cercanos al ánodo aumentan la superficie catódica total. Según el aspecto más amplio de estos tubos, no existe ninguna restricción en cuanto a su configuración en sección transversal. Puede igual ser cuadrada, en lugar de la sección transversal circular representada. Asimismo, en el aspecto más amplio, no existe ninguna restricción en cuanto a la relación largo a diámetro de los tubos; pueden igual ser tubos anchos, bajos y gruesos de relación inferior a uno que tubos altos y delgados de relación superior a uno. En el caso en que los tubos sean de un material humectado por el metal licuado, la superficie catódica es esencialmente metal recién fundido. Como quiera que el me-

tal licuado próximo al ánodo es de una expansión limitada, reducida por los lados del tubo, se evitan las grandes ondulaciones del metal licuado cerca del ánodo causadas por efectos magnéticos, de tal manera que son posibles distancias ánodo-cátodo x sensiblemente reducidas también en esta forma de realización ilustrada.

El más amplio concepto que sirve de base a esta forma de realización de la invención, o sea la utilización de cuerpos huecos llenos de material licuado, es completamente ventajosa, ya que los materiales de construcción preferidos para cualquiera de las formas de realización aquí descritas tienden a ser costosos. Utilizando cuerpos huecos que contengan material licuado, es posible economizar considerablemente con respecto a los materiales de construcción de coste elevado logrando con todo las cantidades deseadas de área de superficie catódica necesarias para cualquier célula determinada. En el más amplio concepto, no es siquiera necesario que los cuerpos huecos estén abiertos por el extremo más próximo al ánodo; pueden simplemente ser elementos cóncavos cuyo interior haya sido llenado con el material licuado o con el electrolito disolvente. No obstante, cuando el extremo más próximo al ánodo no esté abierto, entonces el cuerpo hueco ha de hacerse de un material eléctricamente conductor.

Cuando el cuerpo hueco está abierto por el extremo más próximo al ánodo, entonces no importa realmente si está o no hecho de un material eléctricamente conductor. Por ejemplo, es posible llenar el cuerpo no conductor con metal de aluminio al comienzo de la electrólisis, formando el metal de aluminio el recorrido conductor a través del cual pasa la corriente eléctrica por ejemplo hacia arriba desde el material carbonáceo

subyacente a los lugares electrolíticamente activos.

En el caso en que el cuerpo hueco de extremo abierto se forme de un material eléctricamente conductor, se tiene la opción bien sea de llenar el cuerpo hueco con metal licuado al comienzo de la electrólisis o bien dejar que el referido cuerpo hueco se llene primero de electrólito y contar después con que el metal licuado producido en el borde interior del cuerpo hueco caiga y desplace el electrólito fuera de dicho cuerpo hueco de manera que eventualmente se llene con el metal licuado. El caso en el cual el propio cuerpo hueco esté hecho de un material eléctricamente conductor presenta la ventaja de ser más bien insensible a la posibilidad de que el compuesto no disuelto del metal que se está produciendo se fije en su interior formando una barrera eléctricamente no conductora al paso de la corriente eléctrica desde, por ejemplo, el material carbonáceo subyacente hacia arriba a través del interior del cuerpo hueco. La materia conductora del propio cuerpo hueco puede cuidar del paso de la corriente eléctrica desde el material subyacente directamente al interior del cuerpo hueco poniéndose en contacto con el mismo y luego hacia arriba por las paredes correspondientes o su interior, en torno a la barrera, a los lugares de actividad electrolítica primaria.

La fig. 7 muestra una forma de realización de la presente invención semejante a la de las figs. 1 y 2, excepto que se han utilizado pasadores 35 de corte transversal rectangular, y que las paredes de la célula refractarias 36 presentan la configuración rectangular común de las células industriales.

En relación con los materiales para construir las

superficies catódicas especiales en los métodos de la presente invención, es esencialmente cuestión de equilibrar el coste de los materiales con el tiempo en que éstos puedan aguantar durante periodos prolongados en presencia del metal fundido y del disolvente licuado para que su compuesto sea electrolizado. Las temperaturas pueden ser elevadas. Típicamente, en el caso de aluminio producido por la electrólisis de alúmina, que constituye una forma preferida de la presente invención, la electrólisis se lleva a cabo en las proximidades de los 900°C.

Dado que el material es resistente al entorno en el sentido de que no cae fuera ni se disuelve bajo condiciones operacionales, es además ventajoso que sea humectado por el metal que se está produciendo. Además, cuanto mayor sea la conductividad eléctrica del material, mejor está éste dotado para su uso en la presente invención. Otro aspecto favorable del material sería que sus dimensiones permanecieran constantes durante largos periodos de uso.

En general, los compuestos sinterizados de metales duros refractarios han dado el mejor servicio en los experimentos en que se basa esta invención. Una publicación básica que describe los metales duros refractarios es REFRACTORY HARD METALS por P. Schwarzkopf et al., The MacMillan Company, 1953. Los metales duros refractarios se definen en general como sustancias del grupo de carburos, boruros, siliciuros y nitruros de los metales de transición contenidos en los grupos IVa, Va, y VIa de la Tabla Periódica. Esta designación de grupos es sobre la base de la Tabla Periódica en la fig. 2-18 de THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND por Linus Pauling, Tercera Edición, Cornell University Press (1960). Estos carburos, boruros, siliciuros y nitruros pueden combinarse con compuestos tales como

boruro, nitruro y carburo de aluminio, y compuestos de los metales de tierras raras. Algunos incluyen carburo de silicio en este agrupamiento. Se ha indicado una preferencia por los boruros, nitruros, y carburos de titanio y circonio.

5           Se ha comprobado, no obstante, por experiencia, que, por ejemplo, no todo compuesto  $TiB_2$  suministrado por los fabricantes de aquéllos que se citan anteriormente se mantiene bajo las condiciones de servicio presentes en una célula para la producción electrolítica de aluminio. Dos compuestos pueden parecer iguales y, con todo, uno permanecerá y el otro no  
10           cumplirá su cometido. Para salir al paso de esta situación, fué diseñada una célula a escala graduada que se describe en el Ejemplo I más adelante. En esta célula, se utiliza un material propuesto suministrado por un proveedor potencial para  
15           la producción electrolítica de aluminio durante un periodo de 100 horas. Al cabo de este tiempo, la célula es vaciada y el material escogido marcado por signos de desintegración o disolución. Si el material ha permanecido, entonces se juzga al menos como un candidato potencial para uso comercial en el  
20           cual deba esperarse una vida útil de hasta tres y cuatro años.

          Ejemplos de materiales que serían idóneos para la práctica de los métodos de la invención se describen en la patente de EE.UU. núm. 3,011.982 concedida el 5 de Diciembre de 1961 a Eugene A. Maduk et al. para "Producto refractario y  
25           m étodo de fabricación del mismo" y en la patente de EE.UU. núm. 3,011.983 concedida el 5 de Diciembre de 1961 a Richard W. Ricker et al. para "Producto refractario y método de fabricación del mismo".

          Otro material que puede resultar idóneo es grafito  
30           pirolítico, que depende aparentemente de la orientación de sus

cristales anisotrópicos.

Los siguientes ejemplos ilustran con mayor detalle los métodos de la presente invención:

Ejemplo I

5 Una célula ilustrada en las figs. 1 y 2 fué tratada a una densidad de corriente de 40 amperios, 6,5 amperios por pulgada cuadrada ( $6,45 \text{ cm}^2$ ), una distancia ánodo-cátodo  $x$  de 1/2 pulgada (1,27 cm.), una temperatura de  $890-900^\circ\text{C}$ , y una composición de baño de 0,8 BR-5%  $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3$ , donde BR es la  
10 relación en peso  $\text{NaF/AlF}_3$ . Dieciseis pasadores de cátodo  $\text{TiB}_2$  (1/2 pulgada (1,27 cm.-) de diámetro por 1-1/2 pulgada (3,81 cm.) de largo) obtenidos de PPG Industries y dispuestos en 4 filas de 4 fueron acoplados al fondo de la célula calculando las dimensiones de los asientos respectivos de tal manera que  
15 hubiera un ajuste de interferencia de 0,001 pulgada (0,0025 cm.) sobre el diámetro a la temperatura de operación. Los pasadores se asentaron a una profundidad de 1/2 pulgada (1,27 cm.), de manera que se proyectasen a partir del suelo del crisol una distancia de una pulgada (2,54 cm.). Los pasadores  
20 fueron confinados a un área definida por las dimensiones proyectadas del ánodo de 2-1/2 pulgadas por 2-1/2 pulgadas (6,35 x 6,35 cm.). El crisol de grafito catódico de un diámetro exterior de 6-1/8 pulgadas (15,55 cm.), y un diámetro interior de 5-1/16 pulgadas (12,85 cm.), fué equipado con un revestimiento aislante refractario de alúmina de un diámetro exterior de  
25 5 pulgadas (12,70 cm.), y un diámetro interior de 4-9/16 pulgadas (11,58 cm.), para evitar el flujo de corriente lateral. La célula de reducción fué instalada en un horno Inconel herméticamente cerrado (no representado). Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno inerte en el horno durante todo el ciclo de  
30

operación de 102 horas.

5 Durante la operación, los pasadores de  $TiB_2$  se proyectaron no menos de 1/2 pulgada (1,27 cm.) por encima de la base de metal. Una remoción periódica de metal ajustaba la profundidad de la base correspondiente a fin de mantener la altura prescrita de exposición de los pasadores.

10 Mientras se mantenía el flujo de corriente normal, se intentó medir la altura de la mezcla de aluminio haciendo descender el ánodo hasta producirse una situación de "cortocircuito total". Anotando la distancia recorrida desde este punto a una posición de reposo sobre las barras de cátodo  $TiB_2$ ,  
15 fué hallada una altura de mezcla de aluminio de 1/4 de pulgada (0,63 cm.). Inicialmente, se pensó que esta altura de mezcla medida era la altura de equilibrio en una distancia ánodo-cátodo  $x$  de 1/2 pulgada (1,27 cm.). Una resta de la altura de la mezcla de  $x$  proporciona un valor de 1/4 de pulgada (0,63 cm.) para el espesor real del baño en la zona de electrólisis. No obstante, un análisis de las medidas de voltaje que se tratan en un párrafo posterior sugiere que el estado físico del sistema entre los electrodos difiere algo de la imagen que surge aquí.

20 El contenido de alúmina del electrólito fué mantenido por adiciones periódicas de hidrato activado al horno (alúmina calcinada de un contenido total en agua de por ejemplo  
25 12,5%) en una proporción basada en una eficacia de corriente supuesta (EC) de un 50%. Se sabe que las células de escala reducida funcionan a una EC baja y la intención fué de evitar la retirada de residuos. Operaciones a una EC mayor que el valor supuesto producen un empobrecimiento en alúmina del electrólito que puede satisfacerse mediante una disolución del re-  
30

vestimiento refractario de alúmina.

El resto de la composición del electrólito se mantuvo igualmente constante mediante adiciones periódicas de componentes perdidos por ejemplo por evaporación o por absorción en el interior de las paredes de la célula.

La Tabla I facilita una relación de valores típicos determinados para el funcionamiento de la célula de este ejemplo.

TABLA I - PARAMETROS FUNCIONALES

	<u>Parámetro</u>	<u>Valor</u>	<u>Notas al pie</u>
10	$E$ (célula)	3,32	
	VEXT	1,70	a
	VINT	1,2	b
	$E_p$	0,50	c
15	$E$ (exterior)	1,0	d
	$E_B$	0,62	e

a. VEXT fué determinado extrapolando curvas voltio-amperio a corriente 0. Los valores VEXT incluyen contribuciones de voltaje a partir de  $E_D$  y  $E_p$  donde los suscritos D y p hacen referencia a descomposición y polarización, respectivamente.

b. VINT se refiere al voltaje constante que apareció en dispositivos sensores tras la interrupción de corriente de la célula. La disipación de la película de gas y los sobrevoltajes de doble capa electrónica deja solamente el potencia de descomposición de alúmina ( $E_D$ ). De hecho, el  $E_D$  calculado se basó en energías de formación libres para productos y producto químico reactivo de la reacción  $Al_2O_3$ -carbón a 900°C y suponiendo un electrólito

saturado con mineral de 1,204 voltios.

- 5
- c.  $E_p$ , el sobrevoltaje de polarización se obtiene restando VINT de VEXT.
  - d.  $E_{(\text{exterior})}$  es el voltaje medido observado cuando los pasadores de ánodo y cátodo  $TiB_2$  se hallan en contacto a 40 amperios.
  - e.  $E_B$  es la caída de voltaje a través del baño a una distancia ánodo-cátodo de 1/2 pulgada (1,27 cm.) y a 40 amperios. La cantidad fué evaluada a partir de la siguiente ecuación:
- 10

$$E_B = E_{(\text{célula})} - E_D - E_p - E_{(\text{exterior})} = 0,62$$

Durante el intervalo de 2-1/2 días que el revestimiento refractario del crisol fué operativo, la célula funcionó suavemente y los coeficientes de rendimiento metal-corriente de colada fueron consistentemente alrededor de un 65%; muy buenos para células de pequeño tamaño. Sin embargo, la disolución del revestimiento eventualmente expuso las paredes del crisol de grafito catódico a electrólisis. Carbón de grano fino penetró rápidamente en el baño y redujo de forma uniforme los coeficientes de rendimiento de la corriente. Sin embargo, la célula fué operada durante el resto de la semana para asegurar la durabilidad del  $TiB_2$ .

15

20

Cuando terminó la semana, se separaron los pasadores de  $TiB_2$  del fondo del crisol y se trataron en una solución caliente de  $AlCl_3$  al 30%. El tratamiento limpió eficazmente los pasadores de baño y metal. Si bien algunas piezas fueron alteradas no más de una milipulgada (0,025 mm.) en sección transversal, la mayor parte de ellas no mostraron ningún cambio.

25

Resulta crucial para el funcionamiento de las células industriales a una distancia ánodo-cátodo muy reducida la

30

5 facultad de mantener una cantidad adecuada de especie conten-  
tiva de oxígeno en el núcleo del espacio intermedio del elec-  
trodo. Un sistema de pasadores catódicos como el de este ejem-  
plo es capaz de proporcionar de forma única todos los benefi-  
cios de una distancia ánodo-cátodo reducida y una concentra-  
ción abundante de productos químicos reactivos del baño en  
cualquier parte sobre la superficie del ánodo simplemente con-  
trolando la profundidad del metal para asegurar la presencia  
de depósitos de disolvente nuevo.

10 Como contraste, un sistema catódico consistente en  
una superficie continua ininterrumpida situada muy cerca del  
ánodo se ve obstaculizado por las exigencias de espacio del  
gas anódico de salida y fases metálicas y baño de entrada, o  
sea fase disolvente.

15

#### Ejemplo II

Una célula como la que se describe en las figs. 3  
y 4 fué operada durante 100 horas. El cátodo se hizo de un  
material de Union Carbide HDL de composición 70% de  $TiB_2$  y  
30% de BN. El cátodo representado se hizo en dos partes. La  
20 parte superior, la parrilla 23, era una placa del material  
trabajada para presentar cinco orificios según se muestra en  
la fig. 4. La serie ilustrada de los cuatro orificios 26 con-  
fiere a la placa el carácter de una parrilla, en tanto que el  
orificio central tenía por objeto recibir el poste de soporte  
25 24. El poste de soporte fué igualmente trabajado a máquina  
para proporcionar el collarín 37 destinado a sustentar la parri-  
lla en el extremo superior del poste. La parrilla era de una  
dimensión de 2 pulgadas cuadradas ( $12,90 \text{ cm}^2$ ), teniendo cada  
uno de los cuatro orificios un diámetro interior de  $3/4$  de  
30 pulgada (1,90 cm.). El orificio para el poste tenía un diámetro

interior de 1/2 pulgada (1,27 cm.). Los cuatro orificios de mayor tamaño estaban provistos de un ligero chaflán (no representado) en el borde superior para el fin de asegurar que no se hallasen presentes bordes elevados que pudieran obstaculizar el deslizamiento del metal fundido producido. El grueso de la parrilla era de 3/8 de pulgada (0,45 cm.). El poste se hallaba asentado en un orificio de 1/2 pulgada (1,27 cm.) de profundidad en el fondo del crisol de grafito, presentando el orificio en el crisol unas dimensiones basadas en el coeficiente de expansión térmica del grafito en comparación con la del poste, de suerte que, a la temperatura de funcionamiento de la célula, resultara un ajuste preciso, para fines de sustentar bien el poste y la parrilla y asegurar un buen flujo de electricidad desde el crisol de grafito al interior del poste. La composición del baño al comienzo de la operación era de 80,7% criolita, 12,4% exceso (es decir, en adición al de la criolita)  $AlF_3$ , 5%  $CaF_2$  y 1,9%  $Al_2O_3$ . Para empezar, se dispuso una base de metal a fin de que existiera una base al comienzo. Se eligió una distancia ánodo-cátodo  $x$  de 1/2 pulgada (1,27 cm.), con una corriente de célula a 30 amperios, siendo la distancia desde el fondo del crisol a la parte superior de la parrilla de 1,15 pulgadas (2,92 cm.). La temperatura de la célula prevista era de  $960^{\circ}C$ , siendo suministrado el calor extra sobre el alimentado por el calentamiento de resistencia producido por el flujo de corriente de 30 amperios por el horno (no representado) descrito en el Ejemplo I. Durante el periodo de 100 horas, la temperatura media fué esencialmente de  $960^{\circ}C$ , siendo el voltaje medio a través de la célula de 2,53 voltios. El VINT medio fué de 1,44 voltios, permaneciendo el VEXT medio en 1,57 voltios. El coeficiente de rendimiento medio de la

corriente medido sobre la base del gas desprendido (ecuación Pearson-Waddington - véase Ejemplo VI) fué de 70%, en tanto que el coeficiente de rendimiento de corriente medido sobre la base del metal producido fué de un 67%. El metal total producido, menos la base original, fué 658 gramos, siendo producido a partir de 932 gramos de  $Al_2O_3$  alimentado, habiéndose obtenido el resto del  $Al_2O_3$  necesario para los 658 gramos de metal de la disolución del revestimiento 17. El baño total usado fué 13,5 libras (6,12 kgs.). La parrilla no se vió cubierta de sedimento en ningún momento durante la prueba, y los orificios de  $3/4$  de pulgada (0,31 cm.) no resultaron obturados. La circulación del baño se mostró buena durante todo el ciclo, y todas las coladas de metal fueron muy limpias. Durante la operación, fué controlado el espesor de la base de metal entre  $1/2$  pulgada (1,27 cm.) y  $3/4$  de pulgada (1,90 cm.).

#### Ejemplo III

En esta prueba, los dos tubos 28 representados en la fig. 5 fueron  $TiB_2$  prensado en frío y sinterizado, 99,4% de densidad teórica, obtenidos de PPG Industries, uno designado Lote No. 2903-1, el otro designado Lote No. 2903-2. Los tubos tenían ambos un largo de 6 pulgadas (15,24 cm.) y un diámetro exterior de aproximadamente  $1-11/16$  pulgadas (4,19 cm.). El grueso de pared era aproximadamente de  $1/8$  de pulgada (0,31 cm.). Los tubos se hallaban embebidos a una profundidad de  $1/2$  pulgada (1,27 cm.) en el crisol de grafito, en orificios practicados en el mismo, de dimensiones aproximadas para proporcionar un ajuste firme a la temperatura de operación. La distancia ánodo-cátodo era de  $1/2$  pulgada (1,27 cm.), con una corriente en la célula de 40 amperios y una temperatura operativa de referencia correspondiente de  $960^{\circ}C$ . La composición del baño

era la misma que en el Ejemplo II. Al comienzo, el interior de los tubos había sido llenado de aluminio, de suerte que una columna de aluminio licuado se hallaba ya contenida en el interior de los tubos al iniciarse la electrólisis. Además, la base de aluminio fundido estaba asimismo presente al comienzo.

5 El ánodo dispuesto por encima de los dos tubos presentaba una sección transversal oval, siendo la dimensión horizontalmente en la fig. 5 de 4 pulgadas (10,16 cm.), siendo la profundidad en la fig. 5 de 1-7/8 pulgadas (4,71 cm.), para proporcionar un área de ánodo de 5,9 pulgadas cuadradas (38,05 cm<sup>2</sup>). Las

10 condiciones típicas de funcionamiento eran una temperatura de 950°C, siendo el voltaje a través de la célula 2,67 voltios, con un VINT de 1,38 voltios, un VEXT de 1,66 voltios y un coeficiente de rendimiento de corriente calculado por el gas de un 73%. Uno de los tubos resultó accidentalmente roto aproximadamente a la mitad de la prueba. Se comprobó que el tubo que permaneció intacto, Lote No. 2903-1, al final de la prueba estaba todavía limpio en su interior, sin ningún depósito de sedimento. El espesor de la base de metal se mantuvo entre 3-1/2

15 y 4 pulgadas (8,89 y 10,16 cm.) durante una parte de la operación, pero se comprobó que la célula funcionaba más suavemente cuando se mantuvo el espesor de la base entre 2 y 3 pulgadas (5,08 y 7,62 cm.).

20

#### Ejemplo IV

25 Una célula fué operada como en el Ejemplo II durante 100 horas con el fin de evaluar tres copas de grafito pirolítico recibidas de Union Carbide Corporation. Las copas tenían una altura de 2-1/2 pulgadas (6,35 cm.), un diámetro exterior superior de 1-1/4 pulgadas (3,17 cm.), un diámetro exterior

30 inferior de 1 pulgada (2,54 cm.), y un grueso de pared de 1/16

de pulgada (0,15 cm.). Pesaban respectivamente 9,5, 10,9 y 14,5  
gramos. Fueron fijadas en el fondo de la célula, en las esqui-  
nas de un triángulo equilátero. Antes del comienzo, se vació  
aluminio granular en el interior de cada copa. La granularidad  
5 es ventajosa por cuanto la expansión del aluminio durante el  
calentamiento y antes de la fusión no rompe la copa. Una alter-  
nativa es utilizar una pieza de aluminio trabajada a máquina  
para darle una configuración que permita la expansión sin tomar  
contacto con las paredes laterales de las copas hasta que la  
10 forma resulta fundida. Se completaron las 100 horas de opera-  
ción y, si bien las copas no parecieron ser tan resistentes al  
ataque por parte del aluminio fundido y del baño como pueda ser-  
lo el material compuesto  $TiB_2$ , la prueba no fué ciertamente un  
fallo, de suerte que el material de grafito pirolítico consti-  
tuye una alternativa a los metales duros refractarios. Pareció  
15 existir alguna formación de carburo de aluminio, pero las co-  
pas habían retenido sustancialmente su identidad al final de  
la prueba excepto por alguna rotura accidental. Se observa que  
las copas de grafito pirolítico sobreviven en tanto que se ha  
20 comprobado que los pasadores de grafito pirolítico no resisten  
la prueba de 100 horas. Se cree que los cristales de grafito  
se orientan más preferentemente en las copas respecto de la  
desintegración resistente en la célula que lo son en los pasa-  
dores. Se comprobó al final de la prueba que cadauna de las  
25 copas estaba llena de metal de aluminio, de suerte que, dado  
que estaban en posición derecha en la célula, presentaban cada  
una áreas de superficie catódica en efecto compuestas, en el  
espaciamiento ánodo-cátodo más reducido, por un anillo exterior  
de grafito y una expansión circular de aluminio fundido den-  
30 tro del anillo.

Ejemplo V.

Se hizo funcionar una célula a 4.000 amperios. Vista desde la parte superior, con la cubierta y el contenido fundido retirados, estaba construída según se muestra en la fig. 7. El espacio interior en el plano de la fig. 7 medía 22 pulgadas (55,88 cm.) por 66 pulgadas (167,64 cm.). El elemento refractario que rodeaba la zona llamada a contener los materiales fundidos era de un espesor apropiado y tenía, como material de revestimiento para las paredes verticales, ladrillo fabricado de  $Al_2O_3$ . El suelo de la célula estaba hecho de bloques de grafito, que disponían de huecos destinados a recibir las planchas de metal duro refractario representadas. El grupo de placas 38 situado a la izquierda de la fig. 7 fué utilizado en combinación con un ánodo de carbón monolítico (no representado) del tipo precocido convencional esencialmente para el fin de mantener la célula a la temperatura deseada. Estas placas 38 situadas a la izquierda tenían 4 pulgadas x 4 pulgadas por 9/16 pulgadas (10,16 cm. x 10,16 cm. x 1,35 cm.) y eran esencialmente de  $TiB_2$ . Se hallaban embebidas en los bloques inferiores de grafito a una profundidad de 3 pulgadas (7,62 cm.), de tal manera que una pulgada (2,54 cm.) de ellas se proyectaba hacia arriba al interior de la base de metal durante la operación de la célula. El cátodo situado a la derecha de la fig. 7 fué seleccionado para ser el fundido en el espaciamiento ánodo-cátodo reducido. Las 18 placas 35 ilustradas fueron suministradas por la Union Carbide Corporation. Medían 4 pulgadas por 6 pulgadas por 3/4 pulgadas (10,16 cm. por 15,24 cm. por 1,90 cm.) y se hallaban embebidas 1-1/2 pulgadas (3,81 cm.) en el fondo de grafito, de suerte que se proyectaban hacia arriba al interior de la cavidad de la célula 4-1/2 x

pulgadas (12,43 cm.). Cada placa pesaba aproximadamente 1 kg . Las placas son de un material designado tipo HDL por Union Carbide. Este material de cerámica compuesto consiste en 70%  $TiB_2$ -30% BN prensado en caliente y convertido en un tocho  
5 standard de 14-1/2 pulgadas de diámetro por 14-1/2 pulgadas de largo (34,83 cm. x 34,83 cm.). Se producen formas geométricas tales como placas y pasadores a partir del referido tocho. HDL posee una baja resistividad eléctrica ( 50-150 microohm-centímetros o 20-60 microohm-pulgadas) y es humectado por aluminio  
10 licuado. Además, se fabrica a máquina rápidamente y acepta con facilidad la perforación y la rosca. Es sensible a las muescas como el vidrio. La resistencia a la flexión en función de la temperatura es: 10.000 libras por pulgada cuadrada (10ksi) (704 kg/cm<sup>2</sup>) a temperatura ambiente, 12 ksi (844,80 kg/cm<sup>2</sup>) a  
15 1000°C, y 15 ksi (1056 kg/cm<sup>2</sup>) a 1600°C. El material posee un coeficiente de expansión térmica de  $8,05 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  y una densidad teórica de 89% prensado en caliente.

Se utilizó un segundo ánodo (no representado) en combinación con las placas 35. También fué el tipo convencional monolítico precocido.  
20

Se extendió suficiente metal de aluminio sobre el suelo de la célula durante el tratamiento térmico de suerte que se formaría una base de aluminio fundido durante el proceso de calentamiento para proteger el grafito y prever la presencia de una base de aluminio fundido desde el primer instante de la electrólisis. El electrólito fué fundido en un horno por separado y luego vertido en estado licuado en el interior de la célula. La relación  $NaF/AlF_3$  en el electrólito fué de 0,8, con una presencia de 5% de  $LiF$ , y el resto  $NaF$ ,  $AlF_3$  y  $Al_2O_3$ . Aquí,  $LiF$ ,  $NaF$ , y  $AlF_3$  representan el disolvente, en  
25  
30

tanto el  $Al_2O_3$  es el compuesto que ha de ser electrolizado. Durante la operación, la cantidad aproximada de alúmina necesaria fué alimentada al centro de la célula utilizando las técnicas que se dan a conocer por ejemplo en la patente de EE.UU. No. 3,681.229, de fecha 1 de Agosto de 1972, a nombre de R.L. Lowe, para "Alimentador de alúmina". La operación fué con el baño saturado de alúmina, debido al hecho de que el revestimiento de la célula era de alúmina. La célula tenía una cubierta provista de pasos apropiados para los dos ánodos dispuestos respectivamente por encima de las dos ubicaciones del cátodo. Los cortes transversales de los ánodos coincidían aproximadamente con los perímetros exteriores de las series de placas catódicas representadas en la fig. 9. La cubierta presentaba asimismo una entrada colocada en posición central para la carga de la alúmina alimentada y algunas ventanillas de observación susceptibles de ser cerradas. Se dispuso en la célula una atmósfera contentiva de agua utilizando nitrógeno alimentado mediante burbujas a través del agua, como protección contra la formación de polvo en el ánodo, a tenor de las enseñanzas impartidas en la patente de EE.UU. No.3,855.086, de fecha 17 de Diciembre de 1974, a nombre de Sleppy et al. para "Protección de ánodo de carbón en células de fundición dealuminio". La colada del metal de aluminio producido fué controlada de manera que la base de metal de aluminio cubriera siempre las placas de  $TiB_2$  del cátodo izquierdo de la fig. 9 a fin de que las placas del cátodo derecho de dicha fig. 9 estuvieran proyectándose siempre hacia arriba fuera de la base de metal de aluminio. En general, la colada fué llevada a cabo cuando el espesor del metal hubo alcanzado 2-1/2 pulgadas (6,35 cm.), en cuyo momento el espesor del metal disminuiría a 1-1/4 pulgadas x

(3,17 cm.).

Durante la primera semana de operación, se obtuvieron los siguientes datos como promedio:

- 5 (a)  $E_{(\text{célula})} = 3,5 \pm 0,1$  voltios (v) a una distancia ánodo-cátodo de 1/2 pulgada (1,27 cm.) (ACD) en el cátodo de la derecha y 6,5 amperios por pulgada cuadrada (6,45cm<sup>2</sup>) (a/pulg<sup>2</sup>) de densidad de corriente anódica. Durante esta medida y las contenidas en los datos que siguen, el ánodo y cátodo de la izquierda fueron desconectados de su fuente de energía.
- 10
- 15 (b)  $E_{(\text{fondo})} = 0,061 \pm 0,002$  v  $E_{(\text{fondo})}$  aquí y en los datos que siguen representa la caída de voltaje medida entre una sonda, sumergida en la base de metal, y la unión de la barra colectora del cátodo derecho con la barra distribuidora respectiva, cuando fué desconectada la unidad ánodo-cátodo de caldeo. La barra colectora situada por debajo del cátodo de la unidad ACD de 1/2 pulgada (1,27 cm.) era de acero suave, de 3 pulgadas (7,62 cm.) de diámetro. Fué colocada en una cavidad cilíndrica dispuesta en el grafito, formándose la citada cavidad cilíndrica para proporcionar un ajuste de interferencia de 0,001 pulgada (0,0025 cm.) sobre el diámetro a la temperatura funcional. La superficie de la cavidad cilíndrica era de aproximadamente 5 pulgadas (12,70 cm.) desde la superficie inferior más próxima de las placas HDL. La distancia desde el borde del bloque de grafito, a lo largo de la barra colectora, a la barra distribuidora era de 20 pulgadas (50,80 cm.).
- 20
- 25
- 30 (c) El coeficiente de rendimiento de la corriente (CE) mediante análisis de gas (ecuación Farson-Waddington -

véase el artículo por G. T. Pearson y J. Waddington, Conversaciones de la Sociedad Faraday, Volumen 1 (1947), al comienzo de la página 307) fué de 90-91%. Esto fué medido, aquí y en los datos que siguen, con ambas unidades ánodo-cátodo conectadas a sus fuentes de energía.

(d) Temperatura de la célula =  $902 \pm 5^{\circ}$ .

Los datos como promedio durante un periodo contando 23 días desde el comienzo, a 6,5 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>), 1/2 pulgada (1,27 cm.) ACD en el cátodo de la derecha, fueron:

10  $CE_{(gas)} = 89,2\%$ ,  $E_{(fondo)} = 0,065v$ ,

$E_{(célula)} = 3,77 v$ , kilovatios-hora por libra de aluminio producido  $(KWH/lb)_{gas} = 5,72$  (determinado aquí y

en los datos que siguen utilizando coeficiente de rendimiento de la corriente de gas y la ecuación  $KWH/lb =$

15  $E_{(célula)} \div (0,7395 \cdot CE)$ ), temperatura de la célula los primeros ocho días  $900^{\circ}C$ , resto  $930^{\circ}C$ .

Los datos como promedio para la operación a 9,8 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>), 1/2 pulgada (1,27 cm.) ACD, 10 días, fueron:

20  $CE_{(gas)} = 88,1$   $E_{(fondo)} = 0,069v$ ,

$E_{(célula)} = 4,27 v$ ,  $(KWH/lb)_{gas} = 6,55$ ,

temperatura de la célula  $(T) = 930^{\circ}C$ .

Esta operación produjo un aumento en la producción de un 24% para un aumento de un 15% en KWH/lb, en una reducción ligera aparente en coeficiente de rendimiento de la corriente aumentando la densidad de ésta de 6,5 a 8,0 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>).

25 Se comprobó que la mayor densidad de corriente era necesaria para restablecer el equilibrio de pérdida de calor en una célula industrial representativa que funcionaba hipotéticamente a 1/2 pulgada (1,27 cm.) ACD. Lo que es importante, los coeficientes de rendimiento de corriente no parecen ser afectados

30

adversamente.

Fueron conducidas operaciones a 8 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>), distancia ánodo-cátodo 1/2 pulgada (1,27 cm.) durante otros 10 días. El CE<sub>(gas)</sub> medio en este intervalo más el intervalo anterior de 10 días fué de 89,7 ± 2,2%, E<sub>(célula)</sub> = 4,2v, E<sub>(fondo)</sub> = 0,07v, VEXT = 1,6-1,75v, VINT = 1,2-1,4v, T = 930°C.

La densidad de corriente anódica fué aumentada a 10 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) permaneciendo AGD a 1/2 pulgada (1,27cm) durante 7 días. CE<sub>(gas)</sub> = 86,4 ± 2,8%, E<sub>(célula)</sub> = 4,3-4,5v, E<sub>(fondo)</sub> = 0,09v. VEXT = 1,5-1,6v, VINT = 1,2-1,3v.

El aumento en la densidad de corriente anódica (CD) de 6,5 a 8,0 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) no afectó a CE<sub>(gas)</sub> en tanto que proporcionó 23% más de producción.

El aumento en CD de 8 a 10 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) redujo CE 3,7% según análisis de gas mientras aumentaba la producción otro 25%. El aumento en producción sobre CD industrial standard (6,5 a/pulg<sup>2</sup> -6,45 cm<sup>2</sup>-) al ir a 10 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) es de 53,9% cediendo aparentemente 3,7% de producción a través de la pérdida de CE.

El AGD estuvo abierto a 1-1/4 pulgadas (3,17 cm.) a 10 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) durante dos días sin efecto alguno sobre CE<sub>(gas)</sub>. El CD fué reducido a 6,5 a/pulg<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>) en 1-1/4 pulgada (3,17 cm.) AGD durante dos días sin alterar significativamente CE<sub>(gas)</sub>.

Se cerró la célula tras 65 días de operaciones continuas. La autopsia mostró que las 18 placas catódicas TiB<sub>2</sub>-30% BN de 8 pulgadas x 6 pulgadas x 3/4 pulgada (20,32 cm. x 15,24 cm. x 1,90 cm.) sobrevivieron admirablemente. Las placas estaban en buena condición sin ninguna pérdida aparente en dimensión como consecuencia de desgaste, reacción o erosión.

Ejemplo VII

5 Noventa partes en peso de diboruro de titanio ( $TiB_2$ ) en polvo (adquirido de la firma Kawecki-Berylco Industries bajo la designación Diboruro de Titanio de Grado Químico) y 10 partes de nitruro de boro (BN) en polvo (adquirido de Union Carbide Corporation bajo la designación Nitruro de Boro en Polvo - Grado HCP) fueron mezcladas en un mezclador de doble cono durante 30 minutos. La distribución de tamaño de partícula del diboruro de titanio en polvo fué la que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Distribución de tamaño de partícula de  $TiB_2$  polvo

	<u>Diámetro de partícula en micras</u>	<u>% en peso de material por debajo del diámetro</u>
	44	100
15	30	99
	20	95
	15	91
	10	84
	8	76
20	6	64
	5	50
	4	34
	3	20
	2	10
25	1	5

Se observará que el tamaño de partícula medio fué de 5 micras. El  $TiB_2$  en polvo tuvo el análisis químico que se facilita en la Tabla 3.

Tabla 3

Análisis químico de  $TiB_2$  en polvo

<u>Sustancia</u>	<u>% en peso</u>
O	0,28
C	0,14
N	0,008
Fe	0,2
$TiB_2$	Resto

5

10

15

20

25

30

Un análisis por difracción de rayos X mostró que el titanio y el boro se hallaban presentes completamente como diboruro de titanio. El nitruro de boro en polvo fué 94,5% en peso menos material de finura de 325 mallas con una densidad de colada de 0,2 gramos por centímetro cúbico. Fué al menos 99% en peso B más N, con hasta 0,5% O, hasta 0,4% C, y hasta 0,1% de otras impurezas del metal. El polvo mezclado resultante fué prensado isostáticamente en frío dándole una forma de tubo nominalmente de un diámetro interior de 1,25 pulgadas (3,17 cm.) por un diámetro exterior de 2 pulgadas (5,08 cm.) por un largo de 2,4 pulgadas (6,09 cm.) a una presión de 60.000 lbs/pulg<sup>2</sup> (4.224 kg/cm<sup>2</sup>), a aproximadamente 70 por ciento de densidad teórica. El procedimiento de prensado fué mediante la técnica de "bolsa húmeda", utilizando un molde de caucho suministrado por Trexler Rubber Company, Ravenna, Ohio, siendo transmitida la presión al molde a través de un medio acuoso. Este tubo fué sinterizado a 1975°C durante una hora en argón a fin de mejorar su integridad y conductividad. La sinterización dió como resultado una ligera densificación (mostrada como contracción en la Tabla 4) con una mejora sustancial en la integridad del tubo.

Tabla 4

Dimensiones de TiB<sub>2</sub> - 10% BN electrodo de tubo

<u>Condición</u>	<u>ID</u> (pulg)	<u>OD</u> (pulg)	<u>Largo</u> (pulg)	<u>Peso</u> (gram.)
Verde	1,28	2,03	2,37	225,1
	(3,25cm)	(5,15cm)	(6,02cm)	
Sinterizado	1,25	2,01	2,30	221,6
	(3,17cm)	(5,10cm)	(5,84cm)	

5

10

15

Este tubo fué instalado en una célula de fundición de laboratorio. Fué medida la composición del baño utilizada en la célula, en porcentaje en peso, 79% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 12% AlF<sub>3</sub>, 5% CaF<sub>2</sub>, y 4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo la relación del baño (NaF/AlF<sub>3</sub>), sobre una base de peso, de aproximadamente 1,10. Las temperaturas de operación estuvieron alrededor de los 960°C y la densidad de corriente anódica fué mantenida a 6,5 amperios por pulgada cuadrada (6,45 cm<sup>2</sup>), o sea un flujo de corriente eléctrica de 40 amperios a través de la célula.

20

El tubo sobrevivió 100 horas de operación, revelando el análisis del producto de aluminio muy poco titanio presente, probablemente no más del esperado de la contribución de la alimentación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

.....

Las composiciones se facilitan aquí en porcentaje en peso, a menos que se indique en otro sentido.

25

Se comprenderá que la anterior descripción de la presente invención es susceptible de diversas modificaciones, cambios y adaptaciones y se intenta que tales alteraciones se hallen comprendidas en el significado y alcance de equivalentes de las reivindicaciones adjuntas.

30

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción electrolítica de metal, empleando elementos que se proyectan fuera de una base de metal fundido, comprendiendo dicho método electro-  
lizar, entre áreas de superficie anódica y catódica, un compuesto del metal disuelto en un disolvente licuado, efectuándose la electrolización a una temperatura tal que se forma el metal en estado licuado, recoguéndose en una base de metal fundido, caracterizado por la provisión de un área de superficie catódica en forma de una serie de elementos que se proyectan fuera de la base al interior del disolvente en dirección al área de superficie anódica para establecer una serie de posiciones en las cuales la distancia ánodo-cátodo es de hasta 1-1/4 pulgadas (3,17 cm.).

15 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los elementos son cuerpos huecos que contienen material licuado.

20 3. Un método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que se establece una serie de ubicaciones de ánodo-cátodo con una distancia de hasta 1 pulgada (2,54 cm.).

4. Un método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que se establece una serie de ubicaciones de ánodo-cátodo con una distancia de hasta 3/4 de pulgada (1,90 cm.).

25 5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la distancia que separa la base de metal del área de superficie anódica es de al menos 1-1/2 pulgadas (3,81 cm.).

30 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la distan-

5  
cía que separa la base de metal del área de superficie anódica es de al menos 2 pulgadas (5,08 cm.).

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la distancia que separa la base de metal del área de superficie anódica es de al menos 2-1/2 pulgadas (6,35 cm.).

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la base de metal es más catódica que el área de superficie anódica.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el metal es aluminio.

10. Un método según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el compuesto es alúmina.

11. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que cada cuerpo hueco se proyecta en el disolvente en dirección al área de superficie anódica y se halla abierto por su extremo más próximo al área de superficie anódica.

12. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho material fundido es dicho metal.

13. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho cuerpo hueco es un tubo.

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por el hecho de que dicho material fundido es aluminio.

15. Un método según la reivindicación 1, ca-

30

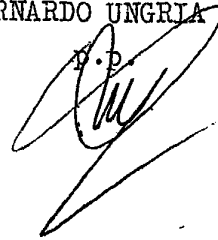
racterizado por el hecho de que la serie de elementos forma una parrilla.

16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
5 UN METODO PARA LA PRODUCCION ELECTROLITICA DE METAL, EMPLEANDO ELEMENTOS QUE SE PROYECTAN FUERA DE UNA BASE DE METAL FUNDIDO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.  
10

Madrid, 13 diciembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

15 

15

20

25

30 

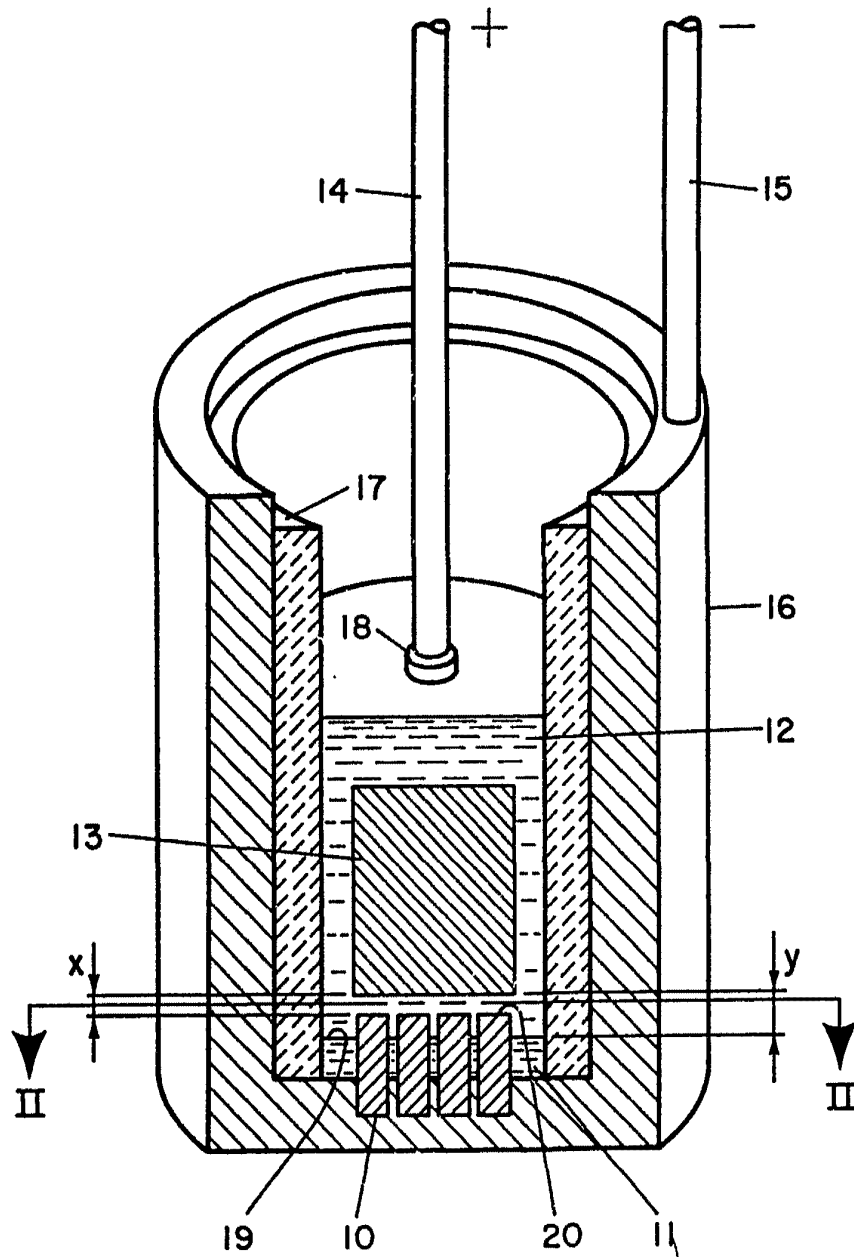


FIG. I

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 13 Diciembre 1976  
BERNARDO UNGRIA

*[Handwritten signature]*

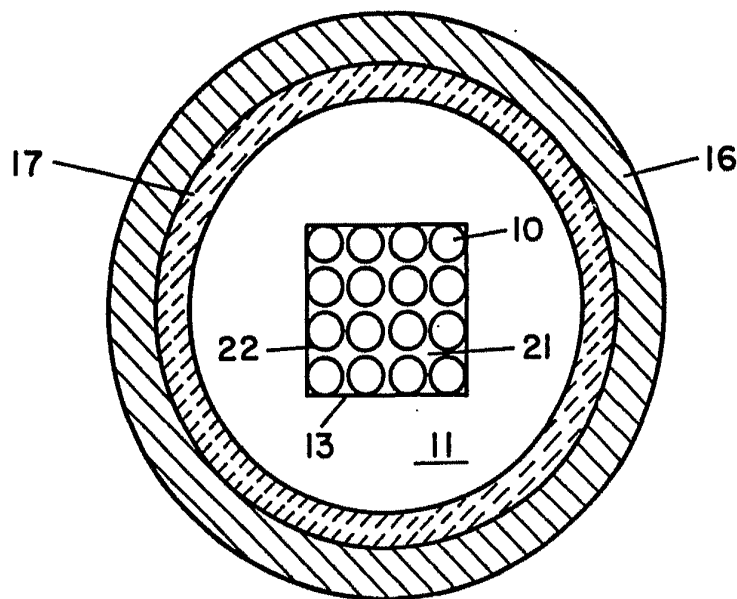


FIG. 2

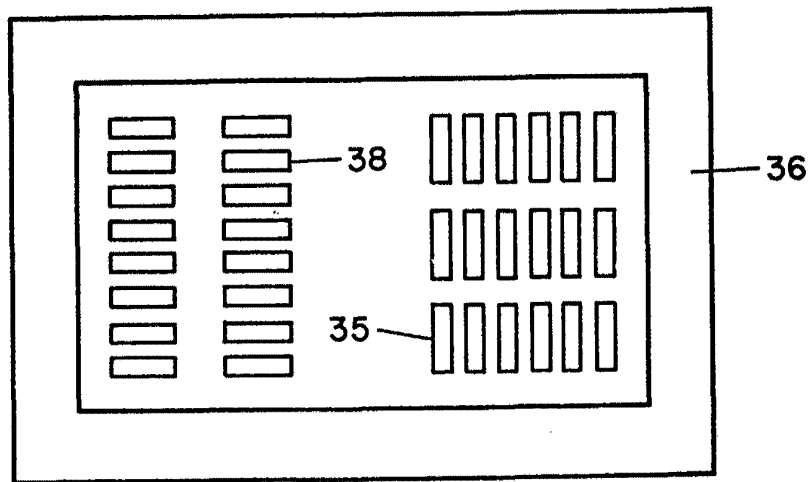


FIG. 7

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 13 Diciembre 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

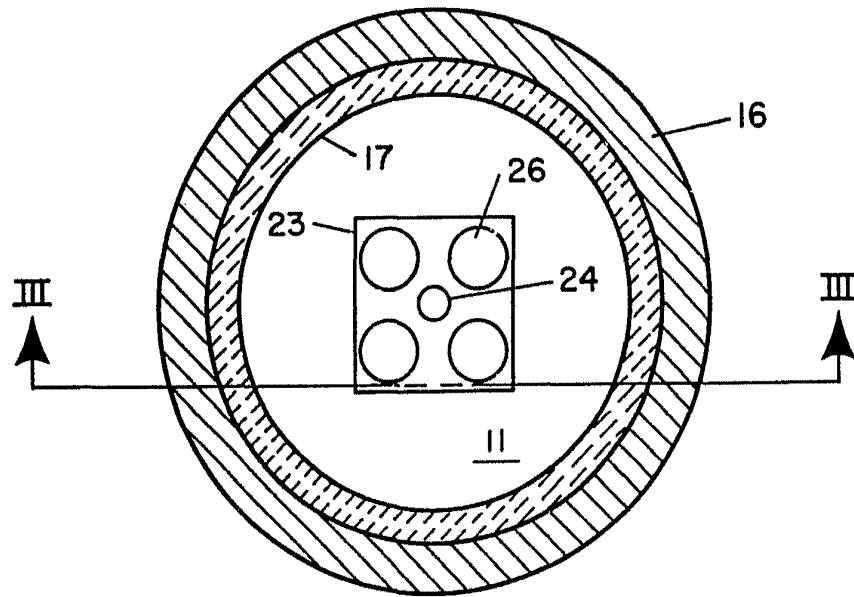


FIG. 4

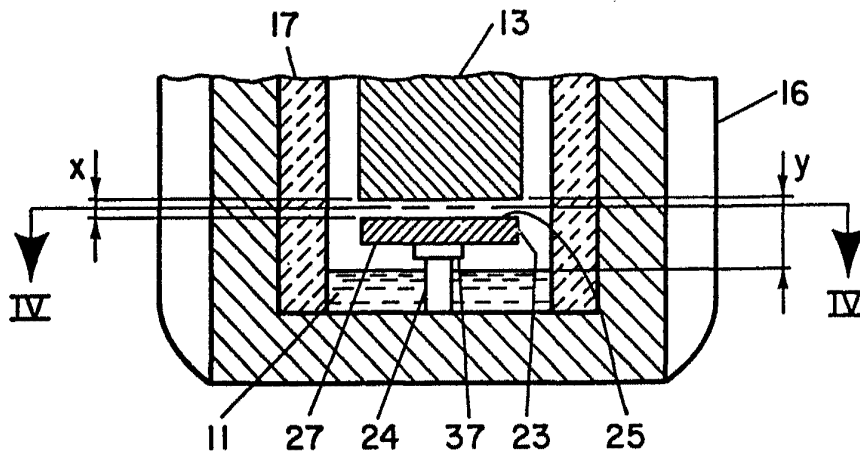


FIG. 3

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 13 Diciembre 1976  
BERNARDO UNGRIA  
p. 6.

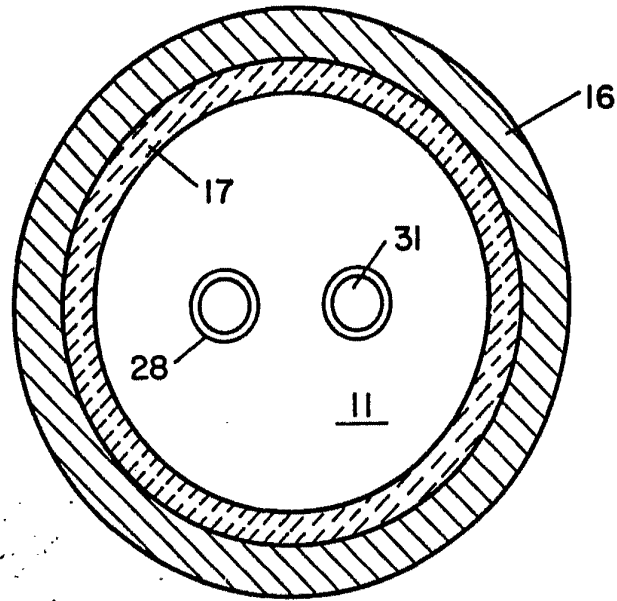


FIG. 6

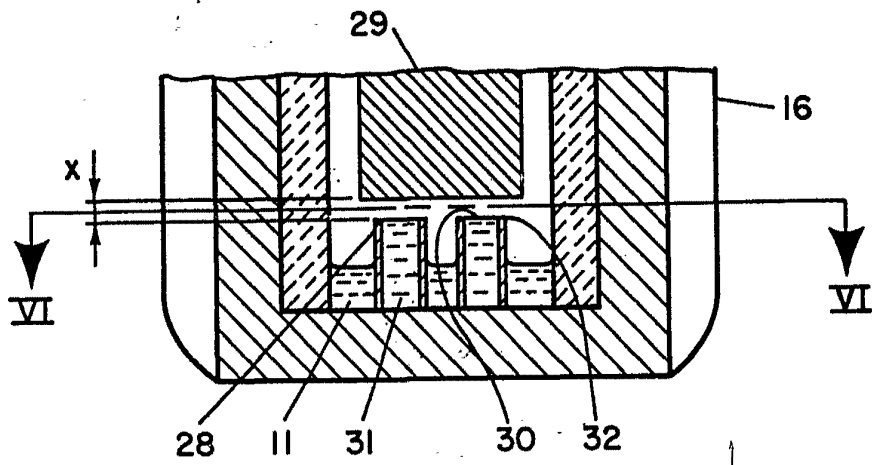


FIG. 5

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 13 Diciembre 1976  
BERNARDO UNGRIA  
D.P.