

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	454926	10	AI
12	FECHA DE PRESENTACION				
11 ENE. 1977					

PATENTE DE INVENCION

13	PRIORIDADES:				
131	NUMERO	132	FECHA	133	PAIS
	76 01 193.		13 Enero 1.976.		Francia.

14	FECHA DE PUBLICIDAD	15	CLASIFICACION INTERNACIONAL	16	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25C		

17	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE ENLUCIDO DE REFRACTARIO DE CUBAS PARA ELECTROLISIS IGNEA.	

18	SOLICITANTE (S)
ALUMINIUM PECHINEY.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
28, rue de Bonnel, 69003 LYON, Francia.	

19	INVENTOR (ES)
Jean-Marie SALA, Ing.	

20	TITULAR (ES)

21	REPRESENTANTE
GOMEZ - ACEBO.	

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de enlucido de refractario de las cubas para la electrólisis ignea de la alúmina, a partir de una mezcla de carbono, de fluoruros de sodio y de calcio, de alúmina, de sulfato de sodio y de calcio, que procede del tratamiento de viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla, siendo eventualmente impregnados estos diversos constituyentes de un aglutinante.

Por la expresión "viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla", ha de entenderse los productos carbonados y refractarios que subsisten en el fondo y las paredes laterales de la cuba de electrólisis ignea de la alúmina, durante su detención técnica al final de su vida, después de haberla vaciado del baño igneo y del metal.

Desde hace largo tiempo, la industria del aluminio se deshace de los productos de desenlucido de las cubas para la electrólisis ignea de la alúmina, depositándolos sobre escoriales o sumergiéndolos en los fosos marinos sin tratamiento previo.

La industria del aluminio, animada de un espíritu de valorización, ha intentado recoger los componentes esenciales que se encuentran en las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla, o que pueden ser así extraídas por tratamiento de transformación química simples.

Tan es así, por ejemplo, que un primer procedimiento de recuperación de la criolita a partir de la solera de carbón de los hornos de electrólisis ha sido propuesto, que consistía en tratar el carbón triturado por una solución alcalina filtrando los constituyentes insolubles y precipitando la criolita por un bicarbonato alcalino o ácido carbónico. La fracción carbonada retirada, filtrada, lavada y secada, que representa apro-

ximadamente el 40% del carbono procedente de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla, servía igualmente para fabricar nuevas soleras.

Otro procedimiento de tratamiento y de recuperación ha sido propuesto por el experto, consistía en triturar el conjunto de las partes carbonadas de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla, en recoger el corte de triturado, 1,6 mm - 19 mm, y después entratarle en un horno giratorio por vapor de agua a presión, provocando una reducción granulométrica térmica con la aparición de "finos" ricos en productos fluorados.

Después se operaba una separación en una criba de 1,6 mm de malla. La fracción pasante constituida por productos de descomposición finos y ricos en compuestos criolíticos, mientras que la fracción rechazada constituida por carbón, era destinada a la producción de una nueva pasta para enlucido de refractario.

Este procedimiento presentaba, a pesar de todo, un inconveniente mayor puesto que el corte de triturado inferior a 1,6 mm, muy rico en sodio y el fluor, no era generalmente tratado y participaba así en la contaminación del medio circundante.

Desde entonces, los procedimientos de valoración de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla mostraban sus insuficiencias, en el sentido de que el problema de la contaminación no era jamás totalmente solucionado, que los productos triturados procedentes de viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla necesitaban el rechazo de las dimensiones mas pequeñas, o bien tratamientos muy onerosos que hacían todos los intentos de valorización inoperantes e ilusorios.

Se ponía de manifiesto igualmente que solo el carbono

recuperado podía ser reutilizado en la preparación de las pastas para enlucidos de refractario que sirven para juntar los bloques catódicos carbonados, o incluso las paredes laterales de las cubas, mas corrientemente conocidas con el nombre de "loseta de costado".

De las consideraciones del arte anterior, de sus inconvenientes y de sus insuficiencias, la Entidad solicitante que continúa sus investigaciones ha encontrado y puesto a punto una valorización total de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla que consiste en un nuevo procedimiento de enlucido de refractario de las cubas para la electrólisis ígnea de la alúmina a partir de la recuperación de viejos revestimientos refractarios tratando los productos carbonados y refractarios triturados de la solera y de las paredes por un procedimiento conocido, caracterizado porque:

a) el fondo y las paredes laterales del cajón son recubiertos de un lecho calorífugo constituido por una mezcla de carbono, de NaF, de CaF_2 , de Al_2O_3 , de Na_2SO_4 y de CaSO_4 .

b) el cátodo que descansa sobre el lecho calorífugo y que contiene los elementos conductores de la energía eléctrica, es realizado a partir de una pasta para revestimiento refractario constituida por una mezcla de carbono, de NaF, de CaF_2 , de Al_2O_3 , de AlF_3 , de Na_2O y de un elemento aglutinante.

Según un procedimiento conocido del experto, las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla o revestimientos refractarios son en primer lugar triturados a fin de ser llevados a una granulometría adecuada y después son tratados por un agente fuertemente alcalino que disuelve la mayor parte de los fluoruros de sodio y de aluminio. Merced a una filtración apropiada, la fracción sólida que contiene en lo esencial una cantidad de

carbono al menos igual al 35% en peso de materiales secos, y cuyo resto está constituido por una mezcla de fluoruro de sodio, de fluoruro de calcio, de fluoruro de aluminio, de óxido de sodio y de alúmina, es separado de la fracción líquida.

5 A partir de esta fracción sólida son preparadas las pastas para revestimientos refractarios, realizadas a partir de los componentes recuperados en este primer tratamiento de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla, componentes a los que se añade un elemento aglutinante generalmente elegido entre las breas de petróleo, residuos de destilación a presión reducida o a presión atmosférica del petróleo crudo, o incluso las breas de hullas residuos de la destilación de los alquitranes que proceden de la desulfuración del carbón y tratadas térmicamente.

15 Según la invención, las pastas para revestimientos refractarios presentan la composición siguiente expresada en % en peso:

20 - de 80 a 90% de una mezcla sólida que comprende 40 a 80% en carbono, de 0 a 30% de NaF, de 0 a 8% de CaF_2 , de 0 a 3% de fluoruro de aluminio, de 0 a 5% de óxido de sodio y de 0 a 20% de alúmina ,

 - de 10 a 20% de aglutinante.

25 La fracción líquida recogida después del ataque alcalino es tratada a su vez por iones calcio, preferentemente aportados bajo la forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que permiten la precipitación y la separación de los fluoruros de calcio y la regeneración de NaOH. Una parte de las aguas madre recogidas después de la separación puede ser neutralizada por un agente ácido tal como H_2SO_4 , siendo reciclado el resto al ataque de las viejas mezclas de carbono y arcilla o revestimientos refractarios. Se ob-

30

tiene así una mezcla cristalizada que comprende fluoruro de sodio, fluoruro de calcio, alúmina, sulfato de sodio y de calcio, así como una cierta cantidad de carbono.

5 La Entidad solicitante ha comprobado que con esta segunda mezcla cristalizada, era posible sustituir la parte de la solera del cajón, agenciada habitualmente de ladrillos refractarios y/o de alúmina, por un lecho calorífugo compuesto por la mezcla.

10 Además, la Entidad solicitante ha verificado que el hecho calorífugo según la invención podía remontar a lo largo de las paredes laterales de la cuba de tal modo que las paredes fueran protegidas del baño ígneo.

15 Según el procedimiento de la invención, la mezcla calorífuga destinada a constituir el fondo y las paredes laterales de la cuba contiene, expresado en % en peso:

- de 0 a 100% de carbono
- de 0 a 10% de NaF
- de 0 a 100% de CaF_2
- de 10 a 25% de Al_2O_3
- 20 - de 0 a 30% de Na_2SO_4 y CaSO_4

Sobre el lecho calorífugo así constituido, descansan el cátodo y las barras de traida de la corriente.

25 Según la invención, el cátodo puede realizarse en su totalidad o parcialmente de la pasta para revestimiento refractario. En la primera variante, el cátodo está constituido por una capa espesa de una pasta para revestimiento refractario, que comprende los elementos cristalizados citados y carbono, siendo hecha pastosa la mezcla por introducción del agente aglutinante. En este caso, las barras de traida de la corriente
30 son sumergidas en la masa catódica.

En la segunda variante, el cátodo está constituido por el montaje de bloques moldeados en carbono, hechos solidarios por la pasta para revestimiento refractario. En este caso, las barras de traída de la corriente se introducen en zanjas previstas en los bloques carbonados para este uso.

El objeto de la invención será mejor comprendido merced a la descripción referenciada que sigue con referencia a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 representa una sección vertical de una cuba para electrólisis ígnea de la alúmina. Esta cuba comprende un cajón 1 cuya solera agenciada, según el arte anterior de ladrillos refractarios, está constituida por un lecho 2 calorífugo compuesto de la mezcla cristalizada de fluoruro de sodio, de fluoruro de calcio, de alúmina, de sulfato de sodio y de calcio, así como de carbono obtenido por un tratamiento de viejos revestimientos refractarios. El lecho 2 calorífugo remonta según 3 a lo largo de las paredes laterales de la cuba 1. Sobre el lecho calorífugo, descansan las barras 4 de traída de la corriente al cátodo 5, estando constituido este cátodo por una capa espesa de una pasta para revestimiento refractario que comprende los elementos cristalizados y el carbono procedente del tratamiento de las viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla así como brea como agente aglutinante.

La figura 2 representa una sección vertical de una cuba para electrólisis ígnea de la alúmina. El cajón 1 comprende una solera constituida por un lecho calorífugo 2, compuesto por la mezcla cristalizada de fluoruro de sodio y de fluoruro de calcio, de alúmina, de sulfato de sodio y de calcio, así como el carbono obtenido por un tratamiento de viejos revestimientos refractarios, que, por ejemplo, remonta ligeramente

en 3 según la pared lateral del cajón 1. El cátodo está constituido por el montaje de bloques moldeados 6 de carbono, permitiendo la pasta para revestimiento refractario unir, según 7, los bloques catódicos 6. Asimismo, el cátodo se acopla, por ejemplo, a la pared lateral de la cuba 1 por mediación de una placa 8, así como por 9 que es una superficie inclinada, ambas constituidas por la pasta para revestimiento refractario moldeada o no.

Ejemplo 1 :

Se ha equipado una cuba de electrolisis ígnea de la alúmina con los componentes extraídos de viejos revestimientos refractarios según el procedimiento que consiste, después de un triturado, en solubilizar los elementos fluorados y a base de sosa, en separar los insolubles, y después por adición de cal a la solución extraída, en obtener el fluoruro de calcio, uno de los elementos principales.

Después del lavado, recristalización y secado, se ha obtenido una mezcla cristalizada y carbonada que tiene la composición siguiente expresada en % en peso:

- carbono	50%
- fluoruro de calcio	25%
- alúmina	15%
- sulfato de sodio + sulfato de calcio	10%

Esta mezcla ha sido depositada sobre el fondo del cajón que constituye un lecho calorífugo que remonta sobre los costados.

Bloques catódicos de carbono han sido a continuación colocados sobre el lecho y unidos con la pasta para revestimiento refractario que comprende en % en peso:

- 85% de la mezcla sólida que comprende 70% de carbono, 5% de NaF, 6% de CaF_2 , 3% de Na_2O y 16% de Al_2O_3 ,
- 15% de brea de hulla grasa como agente aglutinante.

La cuba que tiene una capacidad de 9.000 A, y a funcionado sin interrupción durante 6.000 horas. La cuba ha sido voluntariamente, al cabo de este tiempo, detenida para comprobar el estado de la solera, de las paredes así como del cátodo.

No se ha comprobado ninguna degradación prematura.

La calidad del aluminio permanecía sin variar con respecto a las tecnologías clásicas.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de enlucido de refractario de cu-
bas para electrólisis ígnea, de alúmina a partir de la recupe-
ración de viejas mezclas de polvo de carbono y arcilla tratando
los productos carbonados y refractarios triturados de la solera
y de las paredes mediante filtración de los constituyentes in-
solubles, caracterizado porque el fondo y las paredes latera-
les del cajón están recubiertos de un lecho calorífugo consti-
tuido por una mezcla de carbono, de NaF, de CaF₂, de Al₂O₃, de
10 Na₂SO₄ y de CaSO₄; y porque el cátodo que descansa sobre el
lecho calorífugo y que contiene los elementos conductores de
energía clásica está realizado a partir de una pasta para re-
vestimiento refractario constituida por una mezcla de carbono,
de NaF, de CaF₂, de Al₂O₃, de AlF₃, de Na₂O y de un elemento
15 aglutinante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la mezcla calorífuga contiene, expresado en %
en peso, de 0 a 100% de carbono, de 0 a 10% de NaF, de 0 a 100%
de CaF₂, de 10 a 25% de Al₂O₃, de 0 a 30% de Na₂SO₄, y CaSO₄.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la pasta para revestimiento refractario utili-
zada para la realización del cátodo contiene, en % en peso, de
80 a 90% de una mezcla sólida que comprende: de 40 a 80% de car-
bono, de 0 a 30% de NaF, de 0 a 8% de CaF₂, de 0 a 3% de AlF₃,
25 de 0 a 5% de Na₂O, de 0 a 20% de Al₂O₃, y después de 10 a 20%
de aglutinante.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3,
caracterizado porque el aglutinante pertenece al grupo cons-
tituido por las breas de petróleo y las breas de hulla.

30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

1 a 4, caracterizado porque las placas laterales están constituidas de elementos moldeados a partir de una pasta para revestimiento refractario.

5 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cátodo está realizado de una capa espesa de pasta para revestimiento refractario en la que se incorporan las barras conductoras de energía eléctrica.

10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cátodo está constituido de bloques de carbono precocidos, unidos entre si por juntas realizadas con la pasta para revestimiento refractario.

15 8.- Procedimiento de enlucido de refractario de cubas para electrólisis ígnea, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

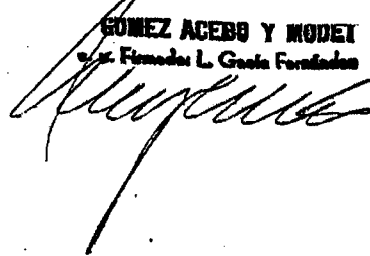
Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ENE. 1977

ALUMINIUM PECHINEY.

GOMEZ ACEBO Y MODET

c. r. Filiales L. Gacía Fernández



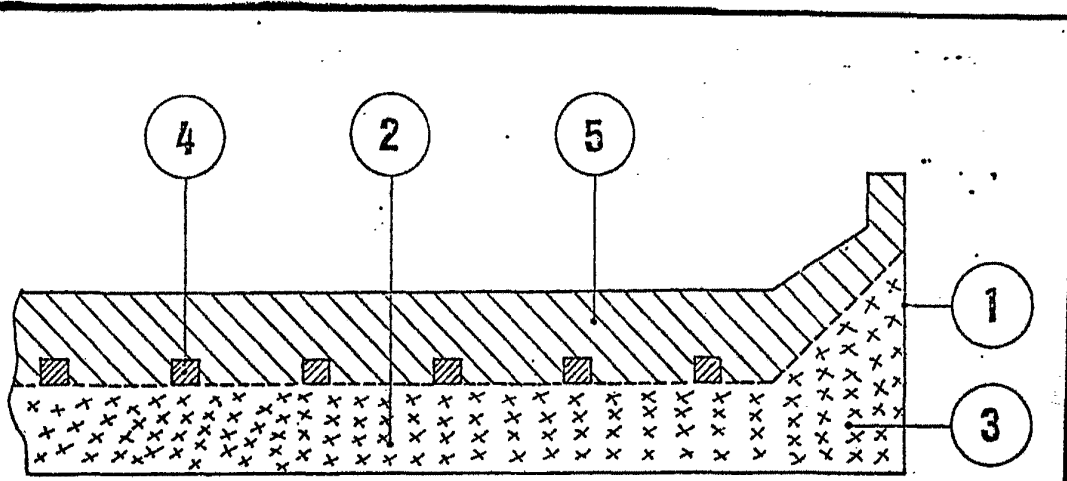


FIG.1

ES
VA
A
E

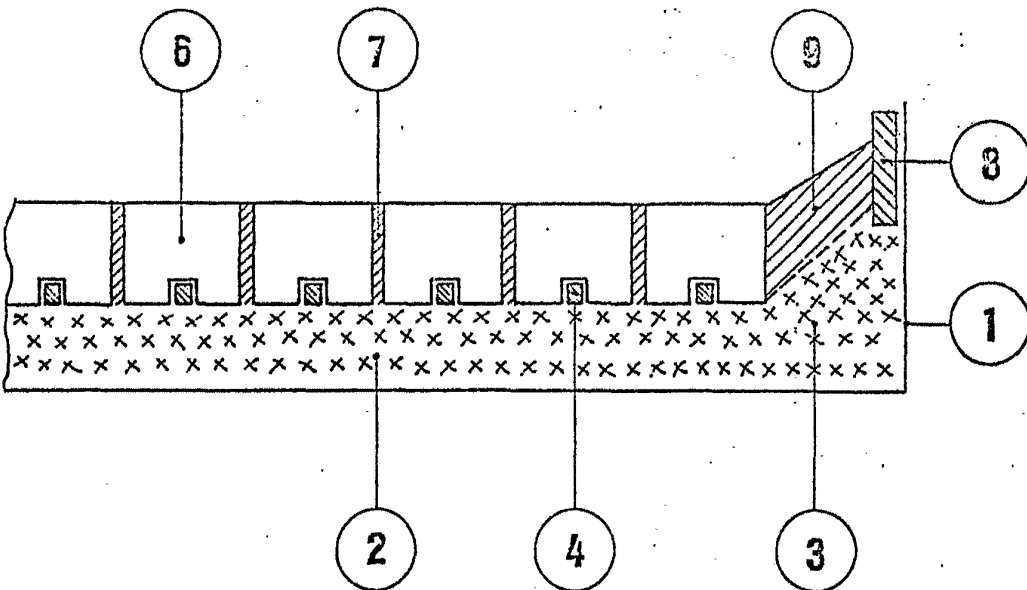


FIG.2

1. ENE. 1977.

RODRIGUEZ / ALONSO Y RIGBIET
Ingenieros de Farmacia L. García Fernández

[Handwritten signature]