

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	467510		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			F. 2 MAR. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que constan en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	32 FECHA	23 PAIS
48.291 A/77	3 de Marzo 1.977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B;C25C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS DE CARBONO QUE ESTAN DESTINADOS A FUNCIONAR A TEMPERATURAS ELEVADAS EN ATMOSFERAS OXIDANTES.-		
71 SOLICITANTE (ES)		
ELETTROCARBONIUM S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
20124 Milano - Viale della Liberazione 18		
72 INVENTOR (ES)		
Giuseppe NERI - Ingeniero, domiciliado en TERNI (Italia) Angiolo GEMMI - Químico, domiciliado en TERNI (Italia)		
73 TITULAR (ES)		
D. Luis M ^a de Zunzunegui y Moreno, Abogado y Agente de la P.I.		
74 REPRESENTANTE		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a procedimientos para la fabricación de artículos de carbono, que están destinados a funcionar a elevadas temperaturas en atmósferas oxidantes.

5 En muchas factorías industriales, se utilizan artículos de carbono que funcionan a elevadas temperaturas (más de 400°C) en atmósferas oxidantes tales como el aire.

Para los propósitos de esta invención se han utilizado los ánodos precocidos empleados en la electrólisis del aluminio como un ejemplo de tales artículos de carbono.

10 Estos ánodos son bloques de carbono en forma de paralelepípedo que no necesitan poseer unas características mecánicas excepcionales sino la de tener una elevada resistencia a la oxidación, que origina el inevitable deterioro de los mismos, cuando funcionan en la atmósfera a elevada temperatura.

15 Aunque, debido a la función eléctrica particular, del ánodo, podría utilizarse un carbono de baja calidad y consecuentemente de menor costo, el empleo de este material no es recomendable puesto que normalmente conduce a un rápido consumo del ánodo debido a un proceso de oxidación incrementado.

20 Por tanto, actualmente los ánodos se producen principalmente con carbono de calidad más elevada, lo que conduce a una elevación en su costo.

Para evitar esto, se han ideado procesos para la fabricación de estos ánodos, los cuales traen como resultado una

reducción de la oxidación de los artículos de carbono.

Muchos procesos teóricos y generales están siendo estudiados con objeto de reducir la oxidación de los artículos de carbono. Entre tales procesos y tratamientos los más importantes son los siguientes:

- Tratamiento para reducir la porosidad superficial del artículos de carbono, reduciendo con ello la superficie de aquel expuesta a la acción del oxígeno.

- Tratamiento de protección obtenido por un depósito superficial de capas compuestas por carburos o metales adecuados.

- Tratamientos con mezclas de sales que proporcionan una película superficial vítrea refractaria al calor al artículo de carbono.

- Procesos para impedir la oxidación al utilizar algunas sustancias que inhiban la reacción de oxidación (por ejemplo, el anhídrido fosfórico y el anhídrido bórico).

Todos los procedimientos descritos anteriormente pueden utilizarse en varias aplicaciones de los productos de carbono.

No obstante, para la fabricación de este tipo de artículos de carbono, que es el artículo de carbono utilizado como ánodo en la electrólisis del aluminio, que es el que se ha considerado para esta invención, el proceso mayoritariamente utilizado para reducir la oxidación del ánodo a elevadas temperaturas, consiste en el tratamiento de las superficies superior y laterales de cada ánodo mediante pulverización de

un fino revestimiento de aluminio sobre las mismas.

Sin embargo, este proceso es muy costoso y, además, es eficaz únicamente en las superficies del ánodo (no penetra profundamente) y sólo hasta temperaturas de 66°C., que es la temperatura de fusión del aluminio.

5

En determinado momento, el problema de evitar la oxidación de los ánodos empleados en la electrólisis del aluminio se consideró superado al aplicar a los mismos un revestimiento de anhídrido fosfórico. Esta experiencia parecía ser muy satisfactoria si se relacionaba con la reducción del consumo del ánodo debida a la oxidación, pero resultó ser muy peligrosa si se relacionaba con el proceso electrolítico, debido al baño electrolítico que de esta manera resultaba polucionado.

10

Posteriormente a éste, se han hecho también varios ensayos para resolver el problema utilizando anhídrido bórico que no origina inconvenientes ni durante el procedimiento de la electrólisis ni en relación con la calidad del metal producido.

15

No obstante, ninguno de estos ensayos ha tenido éxito hasta ahora debido al hecho de que, siendo el anhídrido bórico altamente higroscópico, reacciona exotérmicamente cuando se le mezcla con agua, formando de esta manera ácido bórico que, al ser soluble en agua, da lugar a soluciones acuosas de ácido bórico que se hace altamente volátil a una temperatura creciente.

20
25

Por lo tanto, tan pronto como un ánodo tratado de esa manera, llegaba a calentarse durante la electrólisis, comenzaba a perder su revestimiento protector, justamente cuando

éste era más necesario.

5 Para evitar las dificultades anteriormente mencionadas y con objeto de proporcionar a los artículos de carbono un revestimiento protector, se ha pensado utilizar sales de ácido bórico prestando una atención especial para eliminar aquellas sales que tengan elementos que podrían originar daños o polución al baño electrolítico.

10 Las investigaciones realizadas sobre el tema han conducido a la elección del borato de amonio, y más exactamente del pentaborato amónico en solución acuosa como sal preferida.

15 El empleo del pentaborato amónico, en solución acuosa con objeto de proporcionar artículos de carbono, y más particularmente ánodos para electrólisis, que tengan un revestimiento protector que reduzca la oxidación de los mismos proporciona las ventajas siguientes:

1. Costos bajos; preparación sencilla (la solución puede prepararse disolviendo el ácido bórico en una solución amoniacal) y aplicación sencilla, por ejemplo, por inmersión brochado o pulverización de los artículos de carbono con la solución.

20 2. En el caso de la electrólisis del aluminio, el pentaborato amónico no motiva la polución del electrolito debido a que el agua y el amoniaco, al calentarse a las temperaturas de funcionamiento de los ánodos, se eliminan uno despues del otro, con lo cual se forma una capa vítrea de anhídrido bórico (B_2O_3) sobre las superficies del ánodo.

25 Por lo tanto, uno de los propósitos de esta invención es proporcionar un proceso para el tratamiento de artículos de carbono con objeto de reducir la reactividad oxidativa

de aquellos y, consecuentemente, disminuir el consumo de los mismos debido a la oxidación.

Un propósito más particular de esta invención es proporcionar un proceso para el tratamiento de los ánodos de carbono empleados en la electrolisis del aluminio con objeto de reducir la oxidación de los mismos.

Otro propósito, incluso aún más particular de esta invención es proporcionar un proceso de acuerdo con el cual se forma una película de anhídrido bórico en las superficies superior y laterales de los ánodos de carbono empleados en la electrolisis del aluminio, con objeto de reducir la oxidación de los mismos.

De acuerdo con esta invención, el nuevo proceso para el tratamiento de artículos de carbono en general y ánodos para la electrolisis del aluminio en particular, incluye sustancialmente las siguientes etapas: producción de artículos de carbono para los que se requiere una reducción en la reactividad oxidativa; preparación de una solución acuosa de borato de amonio, aplicando esta solución acuosa a las superficies de los artículos de carbono ya hechos y posiblemente secando los artículos de carbono a los que se ha aplicado la anterior solución acuosa.

Con referencia al borato de amonio a utilizarse, el pentaborato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ es el preferido.

El tetraborato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ podría también utilizarse, pero el pentaborato amónico es más ventajoso debido al contenido anhídrido más elevado de su molécula.

Para la realización industrial del proceso de acuerdo con la invención, el siguiente método para la obtención de la solución acuosa anteriormente mencionada de borato amónico es el preferido actualmente:

5 a) realizando una solución acuosa con un 15% de amoniaco utilizando una solución amoniacal comercial (35% en agua), y añadiendo agua hasta que se obtengan las siguientes proporciones:

10 - amoniaco (35% en agua)	43%
- agua	57%

b) calentando tal solución hasta 25°C y añadiendo por cada cien partes de la misma 5 partes de ácido bórico.

15 El calentamiento es normalmente necesario debido a que la concentración de boratos de amonio en el agua se incrementa con la temperatura de la solución.

Si el borato de amonio (más exactamente el pentaborato biamónico) se disuelve directamente en agua, su calentamiento hasta 25°C permite una concentración de alrededor del 8%, lo que parece ser la concentración óptima que proporciona los mejores resultados con un gasto razonable.

No obstante, es evidente que también podrían obtenerse buenos resultados con concentraciones tanto inferiores como superiores.

25 Consecuentemente, considerando un valor óptimo de alrededor del 8% a 25°C, también se obtienen resultados industriales satisfactorios así como convenientes con concentraciones inferiores (por ejemplo 5% a 10°C y con concentraciones más

más elevadas (por ejemplo 5% a 10°C) y con concentraciones más elevadas (por ejemplo 11% a 40°C).

No obstante, la concentración más elevada del último ejemplo no proporciona ninguna mejoría en la resistencia a la oxidación tal como para justificar el costo de la mayor cantidad de calor necesaria para alcanzar la temperatura de 40°C, por lo menos en el caso de los ánodos de carbono para la electrolisis del aluminio.

En relación con el método de aplicar la solución acuosa de borato amónico a los artículos de carbono y particularmente a los ánodos, se han obtenido resultados igualmente satisfactorios por inmersión, brochado o pulverización.

Algunas muestras de artículos de carbono precocido que habían sido tratadas de las maneras anteriormente descritas, se sometieron a pruebas de laboratorio junto con muestras no tratadas de la misma calidad.

Los resultados se indican en la siguiente tabla, en donde la reactividad oxidativa se indica como porcentaje de pérdida comparado con el peso inicial de la muestra:

- 1) Reactividad oxidativa (% de peso)
- 2) Muestras no tratadas
- 3) Muestras tratadas con una solución acuosa al 8% de pentab_o rato amónico.
- 4) Tratadas y secadas a temperatura ambiente
- 5) Tratadas y secadas a 110°C

Comparando los resultados de la tabla puede observarse que la reducción en la oxidación obtenida de acuerdo con el proceso de la invención es enorme (10 veces inferior a 450°C y alrededor de 4 veces inferior a 550°C).

5 También puede observarse que el secar los artículos de carbono a 110°C no proporciona ninguna mejora advertible en las pruebas de reactividad a la oxidación.

De los anteriores datos puede observarse que la materialización de la invención es realmente pertinente para los propósitos previamente fijados que se han mencionado anteriormente.

10 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

Por último se declaran de novedad dentro del territorio nacional las siguientes

REIVINDICACIONES

20 1ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS DE CARBONO QUE ESTAN DESTINADOS A FUNCIONAR A TEMPERATURAS ELEVADAS EN ATMOSFERAS OXIDANTES" caracterizados porque al aplicar una capa vítrea de anhídrido bórico a las mismas que inhibe el proceso de oxidación, incluyendo las siguientes -
25 etapas

preparación de los artículos de carbono precocido; realización de una solución acuosa de un borato amónico; aplicación

de dicha solución acuosa a las superficies de dichos artículos de carbono y finalmente el secado de la solución anteriormente mencionada.

5 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1ª, en el que dicha solución acuosa de borato amónico se aplica a dichos artículos de carbono precocido sumergiéndolos en dicha solución.

10 3ª.- Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1ª en el que dicha solución acuosa de borato amónico se aplica a dichos artículos de carbono precocido mediante brochado.

4ª. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicha solución acuosa de borato amónico se aplica a dichos artículos de carbono precocido mediante pulverización.

15 5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho borato amónico está en forma de pentaborato biamónico.

20 6ª.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que dicha solución acuosa de borato amónico es pentaborato biamónico.

25 7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha solución acuosa de borato amónico se obtiene al realizar una solución acuosa con amoniaco al 15% que se obtiene partiendo de una solución de amoniaco comercial (35% en agua) y añadiendo agua hasta que se obtiene una proporción del 43% de amoniaco en la solución (35% en agua); calentando dicha solución a la temperatura requerida para alcanzar la concentración demandada que es proporcional a la temperatu-

ra y finalmente, añadiendo ácido bórico hasta que se alcanza una solubilidad completa.

5 8ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que dicha solución acuosa de pentaborato biamónico tiene una concentración por peso comprendida entre el 3% y el 40%.

10 9ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª en el que dicha solución acuosa de pentaborato biamónico tiene una concentración por peso comprendida entre el 5% y el 11%.

10ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que dicha solución acuosa de pentaborato biamónico tiene una concentración por peso del 8%.

15 11ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que la solución hecha de una solución amónica al 43% (35% en agua) y el 57% de agua se hacen llegar hasta los 25°C y se añaden a aquella cinco partes de ácido bórico por cada 100 partes de dicha solución.

20 12ª.-Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos artículos de carbono precocido son ánodos de carbono como los empleados en la electrolisis del aluminio.

25 13ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS DE CARBONO QUE ESTAN DESTINADOS A FUNCIONAR A TEMPERATURAS ELE
VADAS EN ATMOSFERAS OXIDANTES".

Todo ello tal y como queda expuesto y reivindicado en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

Madrid, 2 Marzo 1.978

LUIS M.ª DE ZUNZUNEGUI
POR PODER

