

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 434**

21 Número de solicitud: 201001262

51 Int. Cl.:
C25C 3/18 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **01.10.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.04.2012

71 Solicitante/s: **ASTURIANA DE ALEACIONES, S.A.**
Polígono Industrial de Maqua, s/n
33440 Zeluan-Gozón, Asturias, ES
Institute of High Temperature Electrochemistry
Russian Academy of Science. Ural Division

72 Inventor/es: **Galán López-Doriga, Leopoldo;**
Barreiro González, Juan;
Apisarov, Alexey Petrovich;
Dedyukhin, Alexander Evgenevich;
Redkin, Alexander Alexandrovich;
Tkacheva, Olga Yurevna y
Zaykov, Yury Pavlovich

74 Agente/Representante:
Fernández Fanjul, Fernando

54 Título: **Composición de electrolito para la obtención de aluminio metálico.**

57 Resumen:

Composición de electrodo para la obtención de aluminio metálico.

Composición de electrolito para la obtención de aluminio mediante un proceso electrolítico que contiene como fuente de fluoruro de potasio (KF) una mezcla de KAIF_4 y K_3AlF_6 (criolita de potasio). Además contiene criolita de sodio (Na_3AlF_6), alúmina (Al_2O_3) y fluoruro de aluminio (AlF_3). Opcionalmente la composición puede contener fluoruro de calcio (CaF_2), fluoruro de magnesio (MgF_2), fluoruro de litio (LiF) y/o fluoruro de sodio (NaF). El electrolito de la presente invención presenta puntos de fusión más bajos que los de composiciones de electrolito ya conocidas y una alta eficiencia con la consecuente mejora en el rendimiento, obteniéndose Aluminio de alta pureza.

ES 2 379 434 A1

DESCRIPCIÓN

Composición de electrolito para la obtención de aluminio metálico.

5 Sector técnico de la invención

La presente invención está relacionada con la producción de aluminio metálico a partir de un proceso electrolítico. En particular, la presente invención está relacionada con la composición del electrolito empleado en tal producción y que permite llevar a cabo la reacción en las condiciones óptimas para obtener un alto rendimiento en la obtención del aluminio.

Antecedentes de la invención

Desde el punto de vista industrial, el aluminio metálico se obtiene a través de un proceso de reducción electrolítica de alúmina. La electrólisis en cuestión se lleva a cabo en baño de criolita sódica (Na_3AlF_6) fundida en el que está disuelta la alúmina.

La criolita y la alúmina son pues los componentes principales del electrolito.

El proceso de electrólisis tiene lugar en las llamadas cubas electrolíticas, que se componen básicamente un bloque de Carbono que actúa como ánodo, (electrodo positivo), y un armazón de grafito que funciona como cátodo, (electrodo negativo). Entre el ánodo y el cátodo se encuentra el electrolito.

Se pasa una corriente eléctrica de elevada intensidad a través del baño, con el fin de electrolizar la Alúmina disuelta, de modo que el Oxígeno reacciona con el ánodo de Carbono produciendo dióxido de carbono, y el Aluminio se deposita en el fondo de la cuba. El aluminio depositado en el fondo de las cubas se extrae periódicamente por vacío y se introduce en recipientes térmicamente aislados, que son transferidos a las instalaciones de fundición para el posterior procesamiento del metal.

El tamaño de la celda depende en gran manera de la corriente de electrólisis que se haya de emplear.

Con objeto de minimizar el gasto energético, es deseable llevar a cabo la electrólisis a la temperatura más baja posible.

El punto de fusión de la criolita sódica está alrededor de 1000°C , pero se puede reducir a unos 915°C por la presencia de un 5% de alúmina. La temperatura del proceso electrolítico, de manera estándar, es en torno a los 950°C . Es posible reducir ligeramente esta temperatura por medio de diferentes aditivos en los electrolitos. Uno de estos posibles aditivos es el fluoruro de potasio (KF).

Son conocidos las composiciones de electrolito que contiene fluoruro de potasio, además de fluoruro de calcio, fluoruro de magnesio y criolita de sodio. El fluoruro de potasio compuesto produce una disminución de la temperatura de operación y una subida de la solubilidad de la alúmina.

El parámetro esencial de la pila electrolítica para la producción de aluminio es la solubilidad de la alúmina. Cuanta más alta sea la solubilidad de la alúmina y más alta sea la densidad de corriente, más productiva será la electrólisis.

Durante la electrólisis los componentes del electrolito se vaporizan y ello da lugar al cambio de su composición. De este modo existe la necesidad de suministrar el electrolito con diversos componentes para poder mantener la composición correcta.

El fluoruro de potasio, aunque da lugar a efectos beneficiosos en el proceso electrolítico como los citados anteriormente, es una sal muy higroscópica y puede ser la fuente de agua no deseada en el electrolito.

Otra fuente posible de fluoruro de potasio puede ser $\text{KF}\cdot\text{HF}$, pero este compuesto presenta un gran inconveniente y es que se descompone y desprende ácido fluorhídrico muy agresivo y dañino.

Para solucionar los inconvenientes antes mencionados, la presente invención tiene por objeto la provisión de un electrolito mejorado para la producción de aluminio metálico, que da lugar a más bajos puntos de fusión y alta eficiencia de corriente, evitando los inconvenientes de otros electrolitos ya conocidos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la composición de un electrolito para la obtención de aluminio. El electrolito contiene como fuente de fluoruro de potasio (KF) una mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 ($\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$ - criolita de potasio). La mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 presenta propiedades ventajosas debido a que posee propiedades higroscópicas bajas, al contrario que el fluoruro potásico y no tiene efecto dañino y agresivo como el $\text{KF}\cdot\text{HF}$. La adición directa de fluoruro potásico en el electrolito puede ser dañina ya que al ser un compuesto muy higroscópico, podría ser la fuente de agua en el electrolito, algo que se evita utilizando la referida mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 .

ES 2 379 434 A1

La composición del electrolito de la presente invención para la obtención de aluminio mediante un proceso electrolítico comprende los siguientes compuestos:

- 5 - Criolita de sodio (Na_3AlF_6).
- Alumina (Al_2O_3).
- Fluoruro de aluminio (AlF_3).
- 10 - Criolita de potasio. La criolita de potasio, utilizada como fuente de KF, se refiere a una mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 , donde el porcentaje en peso varía entre 50-100% para KAlF_4 y entre 0-50% para K_3AlF_6 . A partir de ahora nos referiremos a la mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 como criolita de potasio.

15 Opcionalmente, la composición de electrolito puede incluir otros compuestos como el fluoruro de calcio (CaF_2), fluoruro de magnesio (MgF_2), fluoruro de litio (LiF) y fluoruro de sodio (NaF).

Las proporciones en peso de estos componentes puede variar dentro de los rangos que de indican a continuación:

20 El porcentaje en peso en la composición de electrolito de criolita de sodio (Na_3AlF_6) puede ser de 20-80% en peso, el de alumina puede variar entre el 2%-5%, el de fluoruro de aluminio puede variar entre el 0% y el 15%.

El porcentaje en peso en la composición de electrolito de criolita de potasio es de 0,01-80% en peso.

25 En el caso de que la composición incluya los componentes opcionales indicados anteriormente, su composición en peso se indica a continuación:

Fluoruro de Calcio 2-5% en peso.

30 Fluoruro de Magnesio 0-2% en peso.

Fluoruro de Litio 0-3% en peso.

35 Fluoruro de Sodio 0-5% en peso.

Para complementar cuanto antecede, y con el objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se muestran unos ejemplos con carácter meramente indicativo y no limitativo de la presente invención.

40 Ejemplo 1

Composición de electrolito para electrólisis de Aluminio

45 Se realizó una electrólisis utilizando criolita de potasio. La composición del electrolito es la siguiente:

TABLA 1

Composición de electrolito

Componente	% en peso
Na_3AlF_6	79.4
Criolita de potasio	12.2
AlF_3	2.4
CaF_2	5
MgF_2	1
Al_2O_3	2-5 (sobre el contenido)

65 El proceso electrolítico se llevó a cabo a una temperatura de 960°C, con una intensidad de corriente de 100 A durante 100 horas. El voltaje de baño es de $5,7 \pm 0,2$ V y la densidad de corriente del cátodo y ánodo es de 0,5 A/cm².

ES 2 379 434 A1

El cambio de nivel de fusión debido a la evaporación de sal fue compensado con la mezcla de la siguiente composición:

Na₃AlF₆: 33,8% en peso.

Criolita de potasio: 39,2% en peso.

AlF₃: 27,0% en peso.

Ejemplo 2

Composición de electrolito para electrólisis de Aluminio

Se realizó una electrólisis de aluminio utilizando la siguiente composición de electrolito:

TABLA 2

Composición de electrolito

Componente	% en peso
Na ₃ AlF ₆	54.4
Criolita de potasio	36.7
AlF ₃	4.9
CaF ₂	4
Al ₂ O ₃	2-5 (sobre el contenido)

El proceso electrolítico se llevó a cabo a una temperatura de 880°C, con una intensidad de corriente de 100 A durante 100 horas. El voltaje de baño es de 5,7±0,3 V y la densidad de corriente del cátodo y ánodo es de 0,4 A/cm².

El cambio de nivel de fusión debido a la evaporación de sal fue compensado con la mezcla de la siguiente composición:

Na₃AlF₆: 18,8% en peso.

Criolita de potasio: 64,3% en peso.

AlF₃: 15,9% en peso.

Ejemplo 3

Composición de electrolito para electrólisis de Aluminio

Se realizó una electrólisis de aluminio utilizando la siguiente composición de electrolito:

TABLA 3

Composición de electrolito

Componente	% en peso
Na ₃ AlF ₆	20
Criolita de potasio	73
LiF	3
CaF ₂	4
Al ₂ O ₃	2-4 (sobre el contenido)

El proceso electrolítico se llevó a cabo a una temperatura de 800°C, con una intensidad de corriente de 100 A durante 72 horas. El voltaje de baño es de 4,7±0,2 V y la densidad de corriente del cátodo y ánodo es de 0,4 A/cm².

ES 2 379 434 A1

El cambio de nivel de fusión debido a la evaporación de sal fue compensado con la mezcla de la siguiente composición:

5 Na_3AlF_6 : 10,1% en peso.

Criolita de potasio: 80,2% en peso.

LiF: 0,4% en peso.

10 AlF_3 : 9,3% en peso.

En la tabla siguiente (Tabla 4) se muestra el contenido de impurezas (% en peso) del aluminio obtenido en el electrolito.

TABLA 4

	K	Si	Ti	B
Después de 24 horas de electrolisis	0,05	1,0	0,77	0,27
Después de 48 horas de electrolisis	0,04	0,05	0,1	0,05

En la tabla siguiente (Tabla 5) se muestra el contenido de impurezas (% en peso) en el electrolito.

TABLA 5

	Si	Ti	B
Antes del experimento	0,1	0,09	0,01
Después de 24 horas de electrolisis	0,01	0,019	0,008
Después de 48 horas de electrolisis	0,005	0,01	0,001

El aluminio obtenido utilizando el electrolito objeto de la presente invención permite obtener aluminio de alta pureza tras 48 horas de electrólisis.

ES 2 379 434 A1

REIVINDICACIONES

1. Composición de electrolito para la obtención de aluminio metálico **caracterizada** por contener:

5 - Criolita de sodio (Na_3AlF_6).

- Alumina (Al_2O_3).

10 - Fluoruro de aluminio (AlF_3).

- Criolita de potasio, siendo dicha criolita de potasio una mezcla de KAlF_4 y K_3AlF_6 , donde el porcentaje en peso varía entre 50-100% para KAlF_4 y entre 0-50% para K_3AlF_6 .

15 2. Composición de electrolito según reivindicación 1 **caracterizada** por contener además fluoruro de calcio (CaF_2), fluoruro de magnesio (MgF_2), fluoruro de litio (LiF) y/o fluoruro de sodio (NaF).

20 3. Composición de electrolito según reivindicación 1 **caracterizada** porque contiene: 20-80% en peso de criolita de sodio:

0,01-80% en peso de criolita de potasio.

0-15% en peso de fluoruro de aluminio.

25 2-5% en peso de alúmina.

4. Composición de electrolito según reivindicación 2 **caracterizada** porque contiene entre:

30 2-5% en peso de fluoruro de calcio.

0-2% en peso de fluoruro de magnesio.

35 0-3% en peso de fluoruro de litio.

0-5% en peso de fluoruro de sodio.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001262

②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.10.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C25C3/18** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2915442 A (KAISER ALUMINIUM CHEM CORP) 01.12.1959, columna 1, línea 71 – columna 2, línea 60; columna 4, línea 35 – columna 5, línea 3.	1-4
A	ES 251246 A1 (PECHINEYCIE DE PROD CHIM ET EL) 01.04.1960, página 2, línea 18 – página 4, línea 28.	1-4
A	FROLOV, A. V. et al. "The effect of potassium cryolite on construction materials under electrolysis condition" TMS Light Metals - Light Metals 2009 – Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2009 Annual Meeting and Exhibition, 2009, páginas 1129-1133; experimental.	1-4
A	US 2005092619 A1 (HRYN JOHN N et al.) 05.05.2005, párrafos [31-43].	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.02.2012

Examinador
M. García González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.02.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-4	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-4	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2915442 A (KAISER ALUMINIUM CHEM CORP)	01.12.1959
D02	ES 251246 A1 (PECHINEYCIE DE PROD CHIM ET EL)	01.04.1960

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición de electrolito para la obtención de aluminio metálico.

El documento D01 se refiere a una composición de electrolito para aluminio metálico que contiene 73 % de criolita de sodio (Na_3AlF_6), 22% de criolita de potasio (K_3AlF_6) y 5% de alúmina como componentes principales, además de otros componentes minoritarios como CaF_2 , NaF o LiF . (ver columna 1, línea 71 - columna 2, línea 60 y columna 4, línea 35 - columna 5, línea 3)

El documento D02 divulga un proceso de obtención de aluminio por electrolisis en que el electrolito está constituido por una mezcla de 80% de criolita sódica (Na_3AlF_6), 15% de criolita lítica (Li_3AlF_6) y 5% de criolita potásica (K_3AlF_6) junto con alúmina disuelta. (ver página 2, línea 18 - página 4, línea 28)

Ninguno de los documentos citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga una composición de electrolito para la obtención de aluminio metálico que comprenda criolita de sodio, alúmina, fluoruro de aluminio y criolita de potasio, siendo ésta última una mezcla de 90-100 % de KAlF_4 y 0-10% de K_3AlF_6 , tal como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud, con las ventajas asociadas de reducir la temperatura a la que tiene lugar el proceso electrolítico y aumentar la densidad de corriente.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-4 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).