



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 381 927**

51 Int. Cl.:
C25C 3/18 (2006.01)
C25C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03751166 .4**
96 Fecha de presentación : **17.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1554416**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Celdas electrolíticas de reducción de aluminio con ánodos a base de metal.**

30 Prioridad: **18.10.2002 PCT/IB02/04059**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED
1188, Sherbrooke Street West
Montreal, Quebec H3A 3G2, CA

72 Inventor/es: **De Nora, Vittorio;**
Nguyen, Thinh, T. y
Duruz, Jean-Jacques

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 381 927 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celdas electrolíticas de reducción de aluminio con ánodos a base de metal.

5 **Campo técnico de la invención**

Esta invención está relacionada con celdas electrolíticas de reducción de aluminio que tienen ánodos a base de metal, entre ellos al menos uno de níquel, hierro y cobre, y que durante su uso son inhibidas de pasivación y disolución y de causar una contaminación inaceptable del producto de aluminio.

10 **Antecedentes de la técnica**

La tecnología para la producción de aluminio por electrólisis de alúmina disuelta en criolita fundida a temperaturas de alrededor de 950°C tiene más de cien años de antigüedad y utiliza aún ánodos y cátodos de carbono.

15 El empleo de ánodos de metal en celdas electrolíticas de reducción de aluminio comerciales sería una novedad y mejoraría drásticamente el procesado del aluminio, reduciendo la contaminación y el coste de la producción del aluminio.

20 Las patentes US 4.614.569 (Duruz/Derivaz/Debely/Adorian), 4.680.094 (Duruz), 4.683.037 (Duruz) y 4.966.674 (Bannochie/Sherriff) describen ánodos libres de carbono para la electroextracción de aluminio con un revestimiento protector de oxifluoruro de cerio, formado *in situ* en la celda o aplicado previamente, manteniéndose dicho revestimiento gracias a la adición de un compuesto de cerio al electrolito de criolita fundida. Esto hizo posible tener una protección de la superficie del ánodo frente al ataque del electrolito y, hasta cierto punto, al del oxígeno en forma de gas, pero no al del oxígeno naciente en estado monoatómico.

30 La solicitud de patente EP 0 306 100 (Nguyen/Lazounil/Doan) describe ánodos compuestos de un sustrato a base de cromo, níquel, cobalto y/o hierro cubiertos con una capa a modo de barrera frente al oxígeno y un revestimiento cerámico de óxido de níquel, cobre y/o manganeso que puede estar recubierto a su vez por una capa protectora de oxifluoruro de cerio formada *in situ*. Del mismo modo, las patentes US 5.069.771, 4.960.494 y 4.956.068 (todas de Nguyen/Lazouni/Doan) describen ánodos de producción de aluminio con una superficie de cobre-níquel oxidada en un sustrato de aleación con una capa a modo de barrera de protección frente al oxígeno. Sin embargo, la protección completa del sustrato de aleación era difícil de conseguir.

35 La patente estadounidense 6.248.227 (de Nora/Duruz) describe un ánodo de electroextracción de aluminio con un cuerpo del ánodo metálico que puede estar hecho de varias aleaciones, por ejemplo de una aleación de níquel, hierro y cobre. Durante su uso, la superficie del cuerpo del ánodo es oxidada por oxígeno evolucionado anódicamente formando una capa superficial Integral electroquímicamente activa a base de óxido. La tasa de oxidación del cuerpo del ánodo es igual a la tasa de disolución de la capa superficial en el electrolito. Esta tasa de oxidación es controlada por el grosor y permeabilidad de la capa superficial, que limita la difusión a su través del oxígeno evolucionado anódicamente hacia el cuerpo del ánodo.

40 La patente US 6.372.099 (Duruz/de Nora) describe el uso de especies de metales de transición en un electrolito a menos de 910°C de una celda electrolítica de reducción de aluminio para inhibir la disolución de los ánodos a base de metal de la celda.

50 Tanto WO00/06803 (Duruz/de Nora/Crottaz) como WO00/06804 (Crottaz/Duruz) describen un ánodo producido a partir de una aleación de níquel-hierro que es oxidado superficialmente para formar una capa externa de hierro a base de óxido coherente y adherente cuya superficie es electroquímicamente activa. WO00/06804 también menciona que el ánodo puede ser utilizado en un electrolito a una temperatura de entre 820° y 870°C con un contenido en AlF_3 del 23% al 26,5% de su peso, en Al_2O_3 del 3% al 5% de su peso, en LiF del 1% al 2% de su peso y en MgF_2 del 1% al 2% de su peso.

55 Las patentes US 5.006.209 y 5.284.562 (ambas de Beck/Brooks), 6.258.247 y 6.379.512 (ambas de Brown/Brooks/ Frizzle/Juric), 6.419.813 (Brown/Brooks/Frizzle) y 6.436.272 (Brown/Frizzle) describen, todas, el uso de ánodos de níquel-cobre-hierro en un electrolito de producción de aluminio a 660°-800°C con un contenido en NaF del 6%-26% de su peso, en KF del 7%-33% de su peso, en LiF del 1%-6% de su peso y en AlF_3 del 60%-65% de su peso. El electrolito puede contener Al_2O_3 en cantidades de hasta el 30% de su peso, siendo mayormente del 5% al 10% o 15% del peso, la mayoría del cual está en forma de partículas suspendidas y, en parte, disuelto en el electrolito; es decir, normalmente hay de un 1% a un 4% de su peso en Al_2O_3 disuelto. En las patentes US 6.258.247, 6.379.512, 6.419.813 y 6.436.272 se dice que dicho electrolito se puede emplear a temperaturas de hasta 900°C. En las patentes US 6.258.247 y 6.379.512 el electrolito contiene hasta un 0,004%-0,2% de su peso en aditivos de metales de transición para facilitar la disolución de la alúmina y mejorar la operación catódica.

65 La patente estadounidense 5.725.744 (de Nora/Duruz) describe una celda de producción de aluminio con ánodos hechos de níquel, hierro y/o cobre en un electrolito a una temperatura de entre 680° y 880°C, con un contenido en AlF_3 del 42%-63% de su peso, en NaF de hasta el 48% de su peso, en LiF de hasta el 48% de su peso y en Al_2O_3 de entre el 1% y el 5% de su peso. También se menciona a MgF_2 , KF y CaF_2 como posibles elementos del baño.

En las celdas electrolíticas de reducción de aluminio, los ánodos metálicos o a base de metal son muy preferibles a los ánodos a base de carbono. Se han realizado numerosos intentos de utilizar ánodos metálicos para la producción de aluminio; sin embargo, nunca fueron adoptados por la industria del aluminio para la producción comercial de aluminio porque su vida era muy corta y era necesario aumentarla.

5

Resumen de la invención

Uno de los objetivos de la invención es proporcionar una celda electrolítica de reducción de aluminio que incorpore ánodos a base de metal que permanezcan relativamente insolubles a la temperatura operativa de la celda y que puedan ser utilizados sin pasivación o contaminación excesiva del aluminio producido.

10

Otro objetivo de la invención es proporcionar una celda electrolítica de reducción de aluminio que funcione con un electrolito sin costra ni salientes, capaz de lograr una alta productividad, baja contaminación del producto aluminico, y cuyos componentes resistan a la corrosión y al desgaste.

15

La invención se refiere a una celda electrolítica de reducción de aluminio a partir de alúmina. La celda consta de: un ánodo a base de metal con una parte externa que contiene, al menos, un material de entre níquel, cobalto y hierro y que tiene una superficie electroquímicamente activa a base de óxido; y un electrolito fundido que contiene fluoruro, en el que está inmersa la superficie activa del ánodo y que, durante la operación de electroextracción de aluminio en la celda, está a una temperatura en el rango de 880°C a 940°C. El electrolito está compuesto de: alúmina disuelta, del 5% al 14% de su peso total; fluoruro de aluminio, del 35% al 45% de su peso; fluoruro de sodio, del 30% al 45% de su peso; fluoruro de potasio, del 5% al 20% de su peso; fluoruro de calcio, del 2% al 5%; otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 5% de su peso.

20

El electrolito, por ejemplo, consta de: alúmina disuelta, del 7% al 10% de su peso; fluoruro de aluminio, del 38% al 42% de su peso; fluoruro de sodio, del 34% al 43% de su peso; fluoruro de potasio, del 8% al 15% de su peso; fluoruro de calcio, del 2% al 4% de su peso; y otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 3% de su peso.

25

Dicha composición del electrolito está muy adaptada a la electroextracción de aluminio a temperaturas reducidas, es decir, a una temperatura por debajo de la temperatura convencional de electroextracción de aluminio, que es de 950°C, utilizando un ánodo a base de metal con al menos un material de entre níquel, cobalto y hierro, normalmente en forma metálica y/u oxidada. El electrolito está especialmente adaptado para ánodos con al menos un material de entre níquel metálico, cobalto metálico y óxidos de hierro. Entre los óxidos de hierro se incluyen óxido ferroso, hematita, magnetita y ferritas (p. ej. ferrita de níquel), en forma estequiométrica o no estequiométrica. Por ejemplo, el ánodo tiene un cuerpo de aleación metálica que contiene uno o más de estos metales -níquel, cobalto y hierro- y que está cubierto de una capa o film activo integral de óxido.

30

35

La presencia en el electrolito de fluoruro de potasio en la cantidad mencionada tiene un doble efecto. Por un lado, lleva a una reducción de hasta varias decenas de grados de la temperatura operativa sin incremento del contenido en fluoruro de aluminio del electrolito y ni siquiera una reducción del mismo si se compara con electrolitos estándar que operan a unos 950°C con un contenido en fluoruro de aluminio de alrededor del 45% de su peso. Por otro lado, mantiene una alta solubilidad de la alúmina, es decir, incluso de más del 14% de su peso, en el electrolito incluso a pesar de que la temperatura del mismo se reduzca en varias decenas de grados si se compara con la temperatura convencional.

40

Por tanto, en contraste con técnicas anteriores de electrolitos a baja temperatura, que llevan grandes cantidades de alúmina no disuelta en forma particulada, en la presente invención una gran cantidad de alúmina está en el electrolito en forma disuelta.

50

Sin ceñirse a ninguna teoría en particular, se cree que la combinación de una alta concentración de alúmina disuelta en el electrolito y una concentración limitada de fluoruro de aluminio conduce de manera predominante a la formación de iones de oxifluoruro de aluminio pobres en flúor, que son básicos ($[Al_2O_2F_4]^{2-}$), en lugar de iones de oxifluoruro de aluminio ricos en flúor, que son ácidos ($[Al_2OF_6]^{2-}$), junto al ánodo. En contraposición a los iones de oxifluoruro de aluminio ricos en flúor, ácidos, los iones de oxifluoruro de aluminio pobres en flúor, básicos, no producen una pasivación significativa del níquel y el cobalto del ánodo ni disuelven el hierro del ánodo. En particular, los iones de oxifluoruro de aluminio pobres en flúor no producen una pasivación significativa del níquel y el cobalto metálicos ni disuelven los óxidos de hierro. La relación entre los pesos de la alúmina disuelta y el fluoruro de aluminio en el electrolito debería estar en torno a 1/7 y, frecuentemente, por encima de 1/6,5 o incluso por encima de 1/6, para obtener un ratio favorable entre los iones de oxifluoruro de aluminio pobres en flúor y los iones de oxifluoruro de aluminio ricos en flúor.

55

60

De ello se puede deducir que el uso del electrolito arriba mencionado con ánodos a base de metal entre los que haya al menos un material de entre níquel, cobalto y hierro inhibe la pasivación al igual que la corrosión.

65

Para mantener la concentración de alúmina sobre dicho umbral durante las electrólisis normales la celda es equipada normalmente con medios para monitorizar y ajustar el contenido en alúmina del electrolito.

ES 2 381 927 T3

Los citados componente o componentes adicionales del electrolito constarán al menos de un fluoruro escogido de entre fluoruro de magnesio, fluoruro de litio, fluoruro de cesio, fluoruro de rubidio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario y fluoruro de cesio.

5 Una ventaja es que la celda está lo suficientemente aislada como para operar con un electrolito sin costras ni salientes. En las patentes US 6.402.928 (de Nora/Sekhar), WO02/070784 y la publicación US 2003/0102228 (ambas de de Nora/Berclaz) se describe un aislamiento adecuado para la celda.

10 La celda puede tener un cátodo con una superficie mojable por el aluminio, mayormente horizontal o inclinada. Algunos diseños idóneos para el cátodo son, por ejemplo, los descritos en las patentes US 5.683.559, 5.888.360, 6.093.304 (todos de de Nora), 6.258.246 (Duruz/de Nora), 6.358.393 (Berclaz/de Nora) y 6.436.273 (de Nora/Duruz), y en las publicaciones de la PCT WO99/02764 (de Nora/Duruz), WOOO/63463 (de Nora), WO01/31086 (de Nora/Duruz), WO01/31088 (de Nora), WO02/070785 (de Nora), WO02/097168 (de Nora), WO02/097168 (de Nora), WO03/023091 (de Nora) y WO03/023092 (de Nora).

15 El cátodo puede tener un revestimiento mojable por el aluminio que comprenda un boruro refractario y/o un óxido de superficie mojable por el aluminio. Algunos materiales mojables por el aluminio se describen en WO01/42168 (de Nora/Duruz), WO01/42531 (Nguyen/Duruz/de Nora), WO02/070783 (de Nora), WO02/096831 (Nguyen/de Nora) y WO02/096830 (Duruz/ Nguyen/de Nora).

20 El ánodo puede tener un cuerpo metálico o de cermet y una capa integral de óxido en o aplicada sobre el cuerpo del ánodo.

25 Normalmente el cuerpo del ánodo está hecho de una aleación de hierro, mayormente de una aleación de hierro con níquel y/o cobalto. Algunas aleaciones adecuadas son las mostradas en las patentes US 6.248.227 (de Nora/Duruz), 6.521.115 (Duruz/de Nora/Crottaz), 6.562.224 (Crottaz/Duruz) y en las publicaciones de la PCT WO00/40783 (de Nora/Duruz), WO01/42534 (de Nora/Duruz), WO01/42536 (Duruz /Nguyen/de Nora), WO02/083991 (Nguyen/de Nora), WO03/014420 (Nguyen/Duruz/de Nora) y WO03/078695 (Nguyen/de Nora).

30 Por ejemplo, el cuerpo del ánodo está hecho de una aleación que consta de:

- níquel y/o cobalto, del 40% al 80% de su peso, mayormente del 50% al 60% de su peso;
- hierro, del 9% al 55% de su peso, mayormente del 25% al 40% de su peso;
- 35 - cobre, del 5% al 15% de su peso, mayormente del 6% al 12% de su peso;
- del 0% al 4% de su peso en total en al menos un material de entre aluminio, niobio y tantalio, mayormente del 0,5% al 2% del peso; y
- 40 - otros componentes, en total del 0% al 2% de su peso, mayormente del 0,5% al 1%.

45 Lo común es que dicha aleación se oxide antes o durante su uso. Esto puede provocar la difusión de metales en el ánodo, especialmente en la superficie de la aleación, lo cual cambia localmente la composición de la aleación.

50 El cuerpo del ánodo puede estar cubierto con una capa integral de hierro a base de óxido con un contenido menor de aproximadamente el 35% de su peso en óxido de níquel y/u óxido de cobalto, mayormente entre el 5% y el 10% de su peso en óxido de níquel. Estas capas integrales se obtienen normalmente por preoxidación del cuerpo antes y/o durante el uso de la celda.

55 El ánodo puede constar también de un revestimiento aplicado de hierro a base de óxido. Algunos revestimientos a base de óxido adecuados se describen en las patentes US 6.361.681 (de Nora/Duruz), 6.365.018 (de Nora), 6.379.526 (de Nora/Duruz) y 6.413.406 (de Nora) y en las solicitudes de la PCT PCT/IB03/01479, PCT/IB03/03654 y PCT/IB03/03978 (todos de Nguyen/de de Nora). Por ejemplo, el revestimiento del ánodo contiene Fe₂O₃ y, opcionalmente, al menos un adulterante seleccionado de entre TiO₂, ZnO y CuO y/o como mínimo un material inerte seleccionado de entre nitruros y carburos.

60 Especialmente cuando se utiliza en la parte superior del rango de temperatura operativa mencionado anteriormente (p. ej. 910°-940°C), el ánodo puede constar de un revestimiento externo a base de oxifluoruro de cerio, como se describe, por ejemplo, en las citadas patentes US 4.614.569, 4.680.094, 4.683.037 y 4.966.674 o en las solicitudes de la PCT WO02/070786 (Nguyen/de Nora) y WO02/083990 (de Nora/Nguyen). Tal revestimiento debe ser aplicado antes o durante el uso y mantenido durante el uso a través de la presencia de especies de cerio en el electrolito.

65 Se puede utilizar un filamento que contenga níquel para suspender el ánodo en el electrolito, mayormente un filamento que tenga un núcleo con níquel cubierto con un revestimiento de óxido aplicado, como un revestimiento que contenga óxido de aluminio u óxido de titanio. El núcleo del filamento puede constar de una parte interna de cobre y una parte externa a base de níquel. La PCT/IB03/02702 (Crottaz/Duruz) da más detalles sobre boquillas de ánodos.

ES 2 381 927 T3

Algunos diseños de ánodos apropiados se describen, por ejemplo, en WO99/02764 (de Nora/Duruz), WO00/40781, WO00/40782, WO03/023091, WO03/023092 y WO03/006716 (todos de de Nora).

Normalmente, la celda consta de al menos un componente, p. ej. el cátodo, que contiene un material catódico que reacciona con el sodio, como el carbono elemental. Este material catódico reactivo con el sodio se protege preferiblemente del electrolito con una capa no reactiva con el sodio para inhibir la presencia en el electrolito fundido de metal de sodio soluble producido catódicamente, que constituye un agente de disolución de la superficie activa del ánodo a base de óxido. Este mecanismo es explicado en mayor detalle en la solicitud de patente US 2003/0075454 y en WO03/083176 (ambas de Nora/Duruz).

La invención también incluye una celda que consta de:

- un ánodo a base de metal que tiene una parte externa con una superficie electroquímicamente activa a base de óxido y hecha de una aleación que consiste en: níquel y/o cobalto, en total del 50% al 60% de su peso; hierro, del 25% al 40% de su peso; cobre, del 6% al 12% de su peso; aluminio y/o niobio, del 0,5% al 2% de su peso; y otros componentes adicionales, en total del 0,5% al 1,5% de su peso, constando el ánodo de un revestimiento aplicado a base de hematita y, opcionalmente, de un revestimiento más externo a base de oxifluoruro de cerio;
- un filamento del ánodo que contiene níquel, para suspender el ánodo en el electrolito, estando el filamento revestido con una cubierta de óxido de aluminio y óxido de titanio;
- un electrolito fundido que contiene fluoruro, a una temperatura que se encuentra dentro del rango de 880° a 920° o 930°C, en el que la superficie activa del ánodo está sumergida y que consta de: alúmina disuelta, del 7% al 10% de su peso; fluoruro de aluminio, del 38% al 42% de su peso; fluoruro de sodio, del 34% al 43% de su peso; fluoruro de potasio, del 8% al 15% de su peso; fluoruro de calcio, del 2% al 4% de su peso; y otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 3% de su peso; y
- un cátodo con una superficie mojable por el aluminio, mayormente con una superficie de drenaje horizontal o inclinada, formada por una cubierta mojable por el aluminio de un material refractario duro y/o un óxido mojable por el aluminio.

Otro aspecto de la invención es el referido a un método de electroextracción del aluminio en una celda como la descrita anteriormente. El método comprende la electrólisis de la alúmina disuelta para producir oxígeno en el ánodo y aluminio catódicamente y la provisión de alúmina al electrolito para mantener en él una concentración de alúmina disuelta de entre el 5% y el 14% de su peso, mayormente del 7% al 10% de su peso.

Breve descripción de las figuras

La invención se describirá en detalle haciendo referencia a las figuras que la acompañan, en las que:

- Las figuras 1a y 1b muestran de modo esquemático, respectivamente, una vista en alzado lateral y una en planta de un ánodo para uso en una celda según la invención;

- Las figuras 2a y 2b muestran esquemáticamente la sección y la vista en planta, respectivamente, de una celda de producción de aluminio para ser equipada con un electrolito con fluoruro potásico y un ánodo a base de metal según la invención; y

- La figura 3 muestra una vista esquemática de la sección de otra celda de producción de aluminio para ser equipada con un electrolito con fluoruro potásico y un ánodo a base de metal según la invención.

Descripción detallada

Las figuras 1a y 1b muestran esquemáticamente un ánodo 10 que puede ser empleado en una celda de electroextracción de aluminio según la invención.

El ánodo 10 consta de una serie de componentes del ánodo de forma alargada y recta 15 conectados a un apoyo fundido o perfilado 14 para la conexión a una barra colectora positiva.

El apoyo fundido o perfilado 14 consta de un pie inferior que se dispone en horizontal 14a para la conexión eléctrica y mecánica de los componentes del ánodo 15, un filamento 14b para conectar el ánodo 10 a una barra colectora positiva y un par de pestañas laterales de refuerzo 14c entre el pie 14a y el filamento 14b.

Se puede asegurar a los miembros del ánodo 15 encajando o soldando el pie 14a en las partes planas 15c de los componentes del ánodo 15. Como alternativa, la conexión entre los componentes del ánodo 15 y las correspondientes ranuras del pie en que encajan 14a puede configurarse, por ejemplo, como juntas de cola de milano, para permitir únicamente el movimiento longitudinal de los componentes del ánodo.

ES 2 381 927 T3

Los componentes del ánodo 15 tienen una parte inferior 15a de sección bastante rectangular, con una anchura siempre superior a su altura y que se prolonga hacia arriba por un extremo cónico 15b de sección generalmente triangular. Cada componente del ánodo 15 tiene una parte inferior plana de óxido 16 electroquímicamente activa, para la evolución anódica del oxígeno durante el funcionamiento de la celda. Además el ánodo puede estar rodeado de un revestimiento de material férrico a base de óxido, por ejemplo con una composición como la mostrada más abajo en la tabla 3, y/o un revestimiento de uno o más compuestos de cerio, mayormente de oxifluoruro de cerio.

Los miembros del ánodo 15, particularmente las partes del fondo 15a, están fabricados en una aleación de hierro que contiene níquel y/o cobalto, como se muestra más abajo en la tabla 2. La vida del ánodo puede incrementarse mediante un revestimiento protector hecho de compuestos de cerio, sobre todo oxifluoruro de cerio como se ha mencionado anteriormente.

Los miembros del ánodo 15 están dispuestos a modo de barras paralelas en disposición coplanar, espaciados lateralmente entre sí por huecos entre los componentes 17. Los huecos entre los componentes 17 forman aperturas de flujo para la circulación del electrolito y la salida del gas de evolución anódica liberado en las superficies electroquímicamente activas 16.

Las figuras 2a y 2b muestran una celda de electroextracción de aluminio que tiene una serie de ánodos a base de metal 10 en un electrolito fundido a base de criolita con fluoruro 5 que contiene alúmina disuelta de acuerdo con la invención.

El electrolito 5 tiene una composición seleccionada de la tabla 1, mostrada más abajo. Los ánodos a base de metal 10 tienen una composición seleccionada de la tabla 2, mostrada más abajo, y opcionalmente constan de un revestimiento protector hecho de compuestos de cerio, sobre todo de oxifluoruro de cerio como se ha mencionado anteriormente.

Los ánodos 10 son similares al ánodo mostrado en las figuras 1a y 1b. Algunos diseños alternativos de ánodos válidos son los descritos en WO00/40781, WO00/40782 y WO03/006716 (todos de de Nora).

La superficie de drenaje del cátodo 20 está formada por tejas 21A que tienen su parte superior cubierta por una capa mojable por el aluminio. Cada ánodo 10 está frente a su correspondiente teja 21A. Algunas tejas válidas son descritas en gran detalle en WO02/096830 (Duruz/Nguyen/de Nora).

Las tejas 21A se disponen sobre las caras superiores mojables por el aluminio 22 de una serie de bloques de cátodos de carbono 25 que se disponen en parejas extendiéndose de lado a lado de la celda. Como se muestra en las figuras 2a y 2b, los pares de tejas 21A están separados formando canales colectores de aluminio 36 que se comunican con una ranura central colectora de aluminio 30.

La ranura central colectora de aluminio 30 está localizada en o entre las parejas de bloques del cátodo 25 dispuestas de lado a lado de la celda. Las tejas 21A cubren preferiblemente una parte de la ranura 30 para maximizar el área superficial de la superficie del cátodo mojable por el aluminio 20.

Como se explica más adelante, la celda está lo suficientemente aislada térmicamente como para hacer posible una operación sin salientes ni costra.

La celda consta de paredes laterales 40 hechas de una capa externa de ladrillos aislantes refractarios y una capa interna de material carbonoso expuesto a electrolito fundido 5 y al medio que está por encima. Estas paredes laterales 40 están protegidas frente al electrolito fundido 5 y al medio que está por encima por tejas 21B del mismo tipo que las tejas 21A. Los bloques del cátodo 25 están conectados a las paredes laterales 40 por medio de una cuña periférica resistente al electrolito fundido 5.

Además, la celda está provista de una cubierta aislante 45 sobre el electrolito 5. Esta cubierta inhibe la pérdida de calor y mantiene la superficie del electrolito en estado fundido. En las referencias mencionadas anteriormente se proporcionan más detalles sobre cubiertas utilizables.

Durante el funcionamiento de la célula ilustrada en las figuras 2a y 2b la alúmina disuelta en el electrolito fundido 5 a una temperatura de entre 880° y 940°C es electrolizada entre los ánodos 10 y la superficie del cátodo 20 para producir gas en las superficies de los ánodos operativos 16 y fundir aluminio en las tejas del cátodo mojables por el aluminio 21A.

El aluminio fundido producido catódicamente fluye en la superficie de drenaje del cátodo 20 hacia los canales de recogida del aluminio 36 y a continuación hacia la ranura central colectora de aluminio 30 para su posterior recogida.

La celda mostrada en la figura 3 consta de varios ánodos a base de metal 10 inmersos en un electrolito fundido 5 según la invención.

Los ánodos 10 son semejantes al ánodo mostrado en las figuras 1a y 1b. Algunos diseños alternativos de ánodos utilizables aparecen descritos en WO00/40781, WO00/40782, WO03/006716 y WO03/023092 (todos de de Nora).

ES 2 381 927 T3

El fondo de la celda consta de una serie de parejas de bloques del cátodo de carbono separados entre sí 25 dispuestos a lo largo de la celda y con una parte superior con superficie mojabable por el aluminio 22 formada por una capa mojabable por el aluminio. Las superficies superiores 22 están cubiertas con placas porosas mojables por el aluminio 21 que están rellenas de aluminio fundido formando una superficie de cátodo activa de drenaje mojada por el aluminio 20 sobre las superficies superiores 22 de los bloques del cátodo de carbono 22. Se describen más detalles de un fondo de cátodo como este en WO02/097168 y WO02/097169 (ambos de de Nora).

Los bloques del cátodo 25 están hechos de grafito y tienen poca altura, p. ej. 30 cm, y están revestidos de una capa mojabable por el aluminio que forma la superficie superior 22 y que protege al grafito de la erosión y del desgaste. Algunas capas mojables por el aluminio aptas se muestran en las patentes US 5.651.874, WO98/17842, WO01/42168 y WO01/42531. Las placas porosas mojables por el aluminio 21 que cubren los bloques revestidos del cátodo 25 pueden estar realizadas en el material descrito en WO02/070783 (de Nora).

El fondo de la celda consta además de un hueco central 35 que se dispone en un nivel inferior a las superficies superiores 22 de los bloques del cátodo de carbono 25 y que durante su uso recoge el aluminio fundido 60 drenado desde la superficie activa de drenaje del cátodo mojabable por el aluminio 20.

El hueco de recogida del aluminio 35 lleva a un depósito 30 que se dispone entre los bloques 25 de cada par de bloques del cátodo y los separa a lo largo de la celda. Como muestra la figura 3, el hueco 35 que lleva al depósito 30 tiene normalmente forma de U, con esquinas inferiores redondeadas y una parte superior curvada hacia el exterior.

El depósito 30 está hecho de dos secciones generalmente en forma de L 31 dispuestas de un lado a otro la celda. Las secciones del depósito están fabricadas en un material a base de antracita. La capa mojabable por el aluminio que forma las superficies superiores 22 se prolonga hacia el hueco 35 para proteger al depósito 30 durante su uso, frente al desgaste y a la intercalación de sodio o potasio.

Como muestra la figura 3, el depósito 30 penetra bajo los bloques del cátodo 25 hacia el material refractario y aislante 26 del fondo de la celda permitiendo que se maximice la capacidad de recogida de aluminio del hueco 35.

Además, el depósito 30 tiene una base sólida 32 que va desde por encima a por debajo de la cara inferior de los bloques del cátodo 25 y proporciona una resistencia mecánica suficiente como para mantener los bloques 25 correctamente espaciados a lo largo de la celda cuando se exponen a la expansión térmica durante la puesta en marcha de la celda y su funcionamiento normal. Como se muestra en la línea discontinua situada en la parte superior del depósito 30, las barras espaciadoras separadas longitudinalmente 33 colocadas entre ambos lados del depósito 30 pueden proporcionar una resistencia mecánica adicional al depósito 30. Dichas barras espaciadoras 33 pueden estar realizadas en material carbonoso revestido de una capa protectora mojabable por el aluminio.

Las placas porosas 21 colocadas en las superficies superiores 22 de los bloques del cátodo de carbono 25 y localizadas en la región central del fondo de la celda se prolongan sobre parte del hueco de recogida del aluminio 35 de modo que durante su uso la parte que sobresale de la superficie del cátodo activa de drenaje mojada por el aluminio 20 se dispone sobre el hueco 35.

Las placas porosas 21 están separadas en la parte superior del hueco de recogida del aluminio 35 para dejar un acceso para la recolección del aluminio fundido a través de un tubo de recogida convencional. El espacio entre las placas porosas 21 en la parte superior del hueco de recogida de aluminio puede ser mucho más pequeño en el resto de partes del hueco 35, maximizando de este modo el área de la superficie activa del cátodo 20.

La celda mostrada en la figura 3 consta de una serie de piezas en las esquinas 41 hechas del mismo material poroso que las placas 21, rellenas de aluminio y dispuestas en la periferia del fondo de la celda, contra las paredes laterales 40. Las paredes laterales 40 y la superficie del electrolito 5 están recubiertas de salientes y una pequeña costra de electrolito congelado 6. La celda está provista de una cubierta aislante 45 sobre la costra del electrolito 6. En las referencias mencionadas anteriormente se muestran más detalles de cubiertas utilizables.

La celda está también provista de tubos de escape (no mostrados), que se extienden a través de la cubierta 45, para la eliminación de los gases producidos durante la electrólisis.

La celda consta de alimentadores de alúmina 50 con tubos alimentadores 51 que se prolongan a través de la cubierta aislante 45 entre los ánodos 10. Los alimentadores de alúmina 50 se asocian con un rompedor de costra (no mostrado) para romper la costra 6 que subyace bajo el tubo alimentador 51 antes de la alimentación.

En una de las variantes, el material aislante de las paredes laterales 40 y la cubierta 45 pueden resultar suficientes para evitar la formación de ningún saliente o costra de electrolito congelado. En tal caso las paredes laterales 40 estarán preferiblemente protegidas por completo del electrolito fundido 5 como en la celda de las figuras 2a y 2b o bien por un revestimiento de material poroso lleno de aluminio mencionado con anterioridad.

Se puede obtener una mejor disolución de alúmina utilizando un dispositivo de alimentación de alúmina que pulverice y distribuya partículas de alúmina sobre gran parte de la superficie del electrolito fundido 5. Algunos dispositivos de alimentación de alúmina utilizables son descritos en las patentes US 6.572.757 (de Nora/Berclaz) y en

ES 2 381 927 T3

WO03/006717 (Berclaz/Duruz). Además, la celda puede contener medios (no mostrados) para estimular la circulación del electrolito 5 desde y hacia el hueco ánodo-cátodo para mejorar la disolución de alúmina en el electrolito 5 y para mantener permanentemente una alta concentración de alúmina disuelta junto a las superficies activas de los ánodos 10, por ejemplo como se describe en WO00/40781 (de Nora).

Durante el funcionamiento de la celda mostrada en la figura 3, la alúmina disuelta en el electrolito 5 se electroliza para producir oxígeno en los ánodos 10 y aluminio 60 en las superficies drenadas del cátodo 20. El aluminio producido 60 se drena, desde las superficies del cátodo 20 sobre las placas porosas 21 que se extienden sobre parte del depósito 30, en el depósito 30, donde puede ser recogido.

Por tanto, el aluminio se produce en la superficie de drenaje activa del cátodo 20 que cubre no solo los bloques del cátodo 25 sino también parte del depósito 30, maximizando de este modo el área útil de producción de aluminio (p. ej. la superficie de drenaje del cátodo 22) de la celda.

Las figuras 2a, 2b y 3 muestran celdas electrolíticas de extracción de aluminio detalladas a modo de ejemplo. Es evidente que pueden aparecer muchas alternativas, modificaciones y variaciones para aquellos duchos en la técnica.

Por ejemplo, la celda puede tener un fondo del cátodo inclinado, como se describe en WO99/02764 (de Nora/Ouruz), y, opcionalmente, uno o más depósitos colectores de aluminio a lo largo de la celda, atravesando cada uno la ranura colectora dividiendo la superficie de drenaje del cátodo en cuatro cuadrantes como describe WO00/63463 (de Nora).

En la tabla 1 se proporcionan ejemplos de composiciones de electrolitos de acuerdo con la invención, que muestran los porcentajes de peso de los componentes indicados para cada tipo de electrolito A1-I1 a una temperatura dada.

TABLA 1

	AlF ₃	NaF	KF	CaF ₂	Al ₂ O ₃	T°C
A1	40,4	42,6	6	3	8	935°
B1	40,6	41,4	7	3	8	930°
C1	40,4	39,6	9	3	8	915°
D1	40,2	37,8	11,5	2,5	8	900°
E1	43,5	40	6,5	2	8	895°
F1	40	36	13	3	8	890°
G1	42	40	8	2	8	890°
H1	36	36,5	16	3,5	8	880°
I1	38	35	14	4	8	870°

ES 2 381 927 T3

En la tabla 2 se dan algunos ejemplos utilizables de composiciones de aleaciones de ánodos a base de metal. Dicha tabla muestra los porcentajes en peso de los metales indicados para cada tipo de aleación A2-K2.

TABLA 2

	Ni	Co	Fe	Cu	Al	Nb	Ta	otros
A2	57	-	30	10	2	-	-	1
B2	48	-	39	10	2	-	-	1
C2	57	-	31	10	1	-	-	1
D2	25	43	25	7	-	-	-	-
E2	-	42	50	6	0,5	-	1	0,5
F2	-	45	45	9	-	-	-	1
G2	25	25	38	10	-	2	-	-
H2	45	-	40	11	-	-	2,5	1,5
I2	42	-	42	12	-	3	-	1
J2	21	30	35	13	1	-	-	-
K2	29	39	22	6	2	-	-	1

El término "otros" elementos hace referencia a aditivos minoritarios, como manganeso, silicio e itrio, que pueden estar presentes en cantidades individuales del 0,2% al 1,5% del peso. Las impurezas habituales, como el carbono, no han sido enumeradas en la tabla 2.

Normalmente, estas aleaciones estarán oxidadas superficialmente antes de su uso y se oxidarán aún más durante su uso, como se describe en los ejemplos posteriores.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 381 927 T3

En la tabla 3 se dan ejemplos de composiciones iniciales de mezclas de partículas para la producción de revestimientos protectores del ánodo a base de hematita. Dicha tabla muestra los porcentajes en peso de los componentes indicados para cada tipo de composición inicial de la cubierta A3-L3.

TABLA 3

	Fe ₂ O ₃	BN	AlN	ZrC	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	Ta ₂ O ₅	CuO
A3	78	10	--	--	10	--	--	--	2
B3	78	10	--	--	--	--	10	--	2
C3	70	18	--	--	--	--	10	--	2
D3	78	10	--	--	--	10	--	--	2
E3	80	10	--	--	--	--	--	--	10
F3	78	10	--	--	--	--	--	10	2
G3	78	--	10	--	10	--	--	--	2
H3	78	--	12	--	--	--	5	3	2
I3	70	10	4	3	--	2	5,5	3	2,5
J3	75	14	--	--	5	5	--	--	1
K3	85	5	4	--	--	--	6	--	--
L3	75	--	--	12	5	--	--	5	3

40 Ejemplo comparativo

Se probó un ánodo a base de metal en un electrolito libre de fluoruro de potasio a 900°C.

El ánodo se fabricó a partir de una barra de 20 mm de diámetro y con una longitud total de 20 mm, hecha de una aleación fundida de níquel-hierro con la composición mostrada en el ejemplo A2 de la tabla 2. La barra del ánodo se sostuvo con un filamento hecho de una aleación que contenía níquel, cromo y hierro, como los de Inconel, protegido con una funda de alúmina. El ánodo se suspendió durante 16 horas sobre el electrolito fundido a base de fluoruro, por lo que su superficie fue oxidada antes de la inmersión en el electrolito.

La electrólisis se llevó a cabo sumergiendo completamente la barra del ánodo en el electrolito fundido. El electrolito libre de fluoruro de potasio estaba compuesto en un 49% de su peso por fluoruro de aluminio (AlF₃), en un 43% de su peso por fluoruro de sodio (NaF), en un 4% de su peso por fluoruro de calcio (CaF₂) y en un 4% de su peso por alúmina (Al₂O₃). La concentración a saturación de alúmina en dicho electrolito, inalcanzable en la práctica, es de un 5% de su peso.

La densidad de corriente fue de unos 0,8 A/cm² y el voltaje de la celda de 3,6-3,8 voltios durante 24 horas. La concentración de alúmina disuelta en el electrolito se mantuvo durante toda la electrólisis añadiendo periódicamente nueva alúmina a la celda.

Tras 32 horas el voltaje de la celda aumentó hasta 10 voltios y la electrólisis fue interrumpida. Se extrajo el ánodo. Tras su enfriamiento se examinó el ánodo externamente y en sección.

Las dimensiones externas del ánodo habían permanecido prácticamente sin cambios. La parte externa de óxido del ánodo había aumentado desde un grosor inicial de unas 70 micras a un grosor tras su uso de hasta de 1000 micras. Se observó una capa amarillento-verdosa de fluoruro de níquel (NiF₂) entre la parte externa de óxido y la parte interna metálica del ánodo. Dicha capa de fluoruro de níquel es en esencia no conductora y pasiva el ánodo, lo que provoca el aumento del voltaje.

ES 2 381 927 T3

Además se observó una estructura vermicular en la parte interna metálica, inmediatamente por debajo de la capa de fluoruro de níquel, con una profundidad superior a entre 2 y 3 mm. La estructura vermicular tenía poros en su mayoría vacíos, con un diámetro medio de entre 20 y 30 micras.

5

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un ensayo con una celda según la invención que constaba de: un electrolito fundido con fluoruro de potasio a 900°C con la composición del ejemplo D1 de la tabla 1, es decir, rico en alúmina disuelta, y con un ánodo hecho de una aleación de níquel-hierro con la composición del ejemplo A2 de la tabla 2.

El ánodo se fabricó del modo mostrado en el ejemplo comparativo y fue suspendido durante 16 horas sobre el electrolito fundido.

15 La electrólisis se realizó en el mismo electrolito con fluoruro de potasio. La densidad de corriente era de unos 0,8 A/cm² y el voltaje de la celda permaneció estable en 3,8 voltios durante todo el ensayo. El contenido en alúmina disuelta se mantuvo en alrededor del 8% de su peso añadiendo periódicamente alúmina nueva a la celda.

Tras 50 horas se interrumpió la electrólisis y se extrajo el ánodo. Tras su enfriamiento se examinó el ánodo externamente y en sección.

25 Las dimensiones externas del ánodo habían permanecido prácticamente sin cambios. La parte externa de óxido del ánodo había aumentado desde un grosor inicial de unas 70 micras a un grosor tras su uso de hasta 500 micras, en lugar de las 1000 micras observadas en el ejemplo comparativo. Además, no se observó ninguna capa amarillento-verdosa de fluoruro de níquel (NiF₂) pasivante.

Inmediatamente por debajo de la parte externa de óxido se observó una estructura vermicular en la parte interna con una profundidad de entre 0,5 y 1 mm, en lugar de la de entre 2 y 3 mm del ejemplo comparativo. La estructura vermicular tenía poros en parte rellenos de óxidos, en especial óxidos de hierro, y que tenían un diámetro medio de entre 2 y 5 micras.

Ejemplo 2

35 Se repitió el ejemplo 1 con un ánodo hecho con la composición de la aleación níquel-cobalto-hierro del ejemplo D2 de la tabla 2 que se preparó, como en el ejemplo 1, sobre un electrolito con fluoruro de potasio que tenía la composición del ejemplo D1 de la tabla 1, es decir, rico en alúmina disuelta. El ánodo fue entonces sometido a ensayo en el electrolito como en el ejemplo 1, mostrando resultados similares.

40

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1 con un ánodo hecho con la composición de la aleación níquel-hierro del ejemplo H2 de la tabla 2 preparado, como en el ejemplo 1, sobre un electrolito con fluoruro potásico que tenía la composición del ejemplo D1 de la tabla 1, es decir, rico en alúmina disuelta. El ánodo fue entonces sometido a ensayo en el electrolito como en el ejemplo 1.

Tras 50 horas se interrumpió la electrólisis y se extrajo el ánodo. Tras su enfriamiento se examinó el ánodo externamente y en sección.

50

Las dimensiones externas del ánodo habían permanecido prácticamente sin cambios. La parte externa de óxido del ánodo había aumentado desde un grosor inicial de unas 70 micras a un grosor tras su uso de hasta 1000 micras, como en el ejemplo comparativo. Sin embargo, no se observó ninguna capa amarillento-verdosa de fluoruro de níquel (NiF₂) pasivante.

55

Se observó una estructura vermicular en la parte interna metálica inmediatamente por debajo de la capa de óxido externa con una profundidad de unos 1,5 a 2 mm, en lugar de los 2 a 3 mm del ejemplo comparativo. La estructura vermicular tenía poros en parte rellenos de óxidos, en especial óxidos de hierro, y que tenían un diámetro medio de entre 2 a 5 micras.

60

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 1 con un ánodo hecho con la composición de la aleación níquel-hierro del ejemplo A2 de la tabla 2 que se preparó, como en el ejemplo 1, sobre un electrolito con fluoruro potásico con la composición del ejemplo A1 de la tabla 1, es decir, rico en alúmina disuelta. El ánodo fue entonces sometido a ensayo en el electrolito como en el ejemplo 1, mostrando resultados similares.

ES 2 381 927 T3

Ejemplo 5

Los ejemplos 1 a 4 pueden repetirse utilizando diferentes combinaciones de composiciones de electrolito (A1-I1) seleccionadas de la tabla 1 y composiciones de aleación del ánodo (A2-K2) seleccionadas de la tabla 2.

Ejemplo 6

Se preparó otro ánodo de electroextracción de aluminio de la siguiente manera:

Se preparó una solución para el revestimiento de ánodos suspendiendo en 32,5 g de una solución acuosa con un 5% de su peso en alcohol polivinílico (PVA) 67,5 g de una mezcla de partículas hecha de partículas de hematita Fe_2O_3 , partículas de nitruro de boro, partículas de TiO_2 y partículas de CuO (con un tamaño de partícula de -325 de malla, es decir, de menos de 44 micras), con una proporción de pesos como la del ejemplo A3 de la tabla 3.

Se cubrió un ánodo hecho de la aleación níquel-hierro del ejemplo A2 de la tabla 2 con diez capas de esta solución, que fueron aplicadas con un cepillo. Las capas aplicadas se secaron durante 10 horas a 140°C , siendo entonces cementadas a 950°C durante 16 horas para formar un revestimiento protector a base de hematita con un grosor de 0,4 a 0,45 mm.

Durante el cementado, las partículas de Fe_2O_3 se aglomeraron en una matriz microporosa, con contracción del volumen. Las partículas de TiO_2 y de CuO se disolvieron en el Fe_2O_3 aglomerado. Las partículas de nitruro de boro permanecieron en esencia inertes durante el aglomerado pero evitaron la migración y aglomeración de los microporos para formar grietas.

Bajo el revestimiento, se había formado una lámina integral de óxido, principalmente de óxido de hierro, a partir de la aleación del ánodo durante el tratamiento de calor, en combinación con óxido de hierro y óxido de titanio del revestimiento, anclando firmemente el revestimiento a la aleación oxidada. La lámina integral de óxido contenía óxido de titanio en una cantidad de aproximadamente el 10% del peso del metal. También se encontraron cantidades menores de cobre, aluminio y níquel en la lámina de óxido (menos del 5% del peso del metal en total).

La electrólisis se llevó a cabo en un electrolito con fluoruro de potasio a 900°C que tenía la composición del ejemplo D1 de la tabla 1, es decir, rico en alúmina disuelta. La densidad de corriente era de unos $0,8 \text{ A/cm}^2$ y el voltaje de la célula se mantuvo estable a 3,6 voltios durante todo el ensayo, en lugar de los 3,8 voltios observados en los ejemplos 1 a 4. El contenido en alúmina disuelta se mantuvo alrededor del 8% de su peso añadiendo periódicamente alúmina nueva a la celda.

Tras 50 horas se interrumpió la electrólisis y se extrajo el ánodo. Tras dejarlo enfriar, se examinó el ánodo externamente y en sección.

Las dimensiones externas del ánodo, así como las del revestimiento del ánodo, habían permanecido prácticamente sin cambios. Sin embargo, se había disuelto TiO_2 de forma selectiva en el electrolito desde el revestimiento. La estructura del ánodo bajo el revestimiento era similar a la estructura observada en los ejemplos 1 a 4.

También se analizaron muestras del electrolito utilizado y del aluminio producido. Se encontró que el electrolito contenía menos de 70 ppm de níquel y que el aluminio producido contenía menos de 300 ppm de níquel, cantidades significativamente menores que con un ánodo sin revestimiento, que puede causar una contaminación por níquel típica de 1000 ppm en el aluminio producido.

Ejemplo 7

Se puede repetir el ejemplo 6 utilizando diferentes combinaciones de composiciones del electrolito (A1-I1) seleccionadas de la tabla 1, composiciones de la aleación del ánodo (A2-K2) seleccionadas de la tabla 2 y composiciones del revestimiento (A3-L3) seleccionadas de la tabla 3.

En WO03/087435, WO2004/018731 y WO2004/024994 (todos de Nguyen/de Nora) se pueden encontrar más detalles sobre la aplicación de los mencionados revestimientos del ánodo y composiciones utilizables.

En resumen, como puede verse al comparar los ejemplos 1-5 con el ejemplo comparativo, el uso del electrolito con fluoruro de potasio con un contenido de aproximadamente un 8% de su peso en alúmina disuelta de la invención, en lugar de un electrolito sin fluoruro de potasio con solo un 4% de su peso en alúmina disuelta, inhibe la fluoración y pasivación del níquel y/o el cobalto del ánodo y reduce el desgaste (oxidación y disolución del hierro del ánodo).

Además, como puede deducirse de los ejemplos 6-7, el uso de un revestimiento protector a base de hematita sin grietas y sin níquel en un ánodo de aleación de níquel-hierro reduce el voltaje de la célula e Inhibe significativamente la contaminación del aluminio producido por níquel procedente del ánodo, si se compara con un ánodo de níquel-hierro sin revestimiento utilizado en el mismo tipo de electrolito.

ES 2 381 927 T3

REIVINDICACIONES

1. Una celda electrolítica de reducción de aluminio a partir de alúmina, que consta de:

- un ánodo a base de metal que tiene una parte externa con una superficie a base de óxido electroquímicamente activa y que contiene al menos un material de entre níquel, cobalto y hierro;
- un electrolito fundido con fluoruro en el que se sumerge la superficie activa del ánodo y que, durante el funcionamiento de la celda para electroextraer aluminio, está a una temperatura dentro del rango de 880°C a 940°C, mayormente por debajo de 920°C y que consta de:
 - alúmina disuelta, del 5% al 14% de su peso, mayormente del 7% al 10% de su peso;
 - fluoruro de aluminio, del 35% al 45% de su peso, mayormente del 38% al 42% de su peso;
 - fluoruro de sodio, del 30% al 45% de su peso, mayormente del 34% al 43% de su peso;
 - fluoruro de potasio, del 5% al 20% de su peso, mayormente del 8% al 15% de su peso;
 - fluoruro de calcio, del 2% al 5% de su peso, mayormente del 2% al 4% de su peso; y
 - otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 5% de su peso, mayormente del 0% al 3% del peso.

2. La celda según la reivindicación 1, donde se mencionan otro u otros componentes adicionales, comprende al menos un fluoruro seleccionado de entre fluoruro de manganeso, fluoruro de litio, fluoruro de cesio, fluoruro de rubidio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario y fluoruro de cerio.

3. La celda según las reivindicaciones 1 y 2 consta de un cátodo que tiene una superficie mojable por el aluminio, mayormente una superficie de drenaje horizontal o inclinada, pudiendo el cátodo tener opcionalmente un revestimiento mojable por el aluminio que conste un boruro refractario y/o un óxido mojable por el aluminio.

4. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo tiene un cuerpo metálico o de cermet y una capa de óxido en el cuerpo del ánodo.

5. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cuerpo del ánodo está hecho de una aleación de hierro que contiene níquel y/o cobalto, estando la aleación compuesta en particular por:

- níquel y/o cobalto, del 40% al 80% de su peso, mayormente del 50% al 60% de su peso;
- hierro, del 9% al 55% de su peso, mayormente del 25% al 40% de su peso;
- cobre, del 5% al 15% de su peso, mayormente del 6% al 12% de su peso;
- al menos un material de entre aluminio, niobio y tantalio, en total del 0% al 4% de su peso, mayormente del 0,5% al 2% de su peso; y
- otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 2% de su peso, mayormente del 0,5% al 1% de su peso.

6. La celda según la reivindicación 5, donde el cuerpo del ánodo está cubierto con una capa integral de hierro a base de óxido que contiene hasta un 35% de su peso en óxido de níquel y/u óxido de cobalto, mayormente del 5% al 10% de su peso en óxido de níquel.

7. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo consta de un revestimiento de hierro aplicado a base de óxido, como un revestimiento que contenga Fe_2O_3 y, opcionalmente: al menos un dopante seleccionado de entre TiO_2 , ZnO y CuO y/o al menos un material inerte seleccionado de entre nitruros y carburos.

8. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo consta de un revestimiento externo a base de oxifluoruro de cerio.

9. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo está suspendido en el electrolito por un filamento que contiene níquel, mayormente un filamento que tiene un núcleo con níquel cubierto con un revestimiento de óxido aplicado, como un revestimiento con óxido de aluminio y óxido de titanio.

ES 2 381 927 T3

10. La celda según la reivindicación 9, donde el núcleo del filamento consta de una parte interna de cobre y una parte externa a base de níquel.

5 11. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consta de al menos un componente que contiene un material catódico que reacciona con el sodio, como carbono elemental, estando dicho material catódico que reacciona con el sodio protegido del electrolito por una capa no reactiva con el sodio para inhibir la presencia en el electrolito fundido de sodio metálico soluble catódicamente producido que constituye un agente de disolución de la superficie activa del ánodo a base de óxido.

10 12. La celda según la reivindicación 1, que consta de:

- un ánodo a base de metal que tiene una parte externa con una superficie electroquímicamente activa a base de óxido y que está hecha de una aleación compuesta de:

15 - níquel y/o cobalto, en total del 50% al 60% de su peso;

- hierro, del 25% al 40% de su peso;

20 - cobre, del 6% al 12% de su peso;

- aluminio y/o niobio, del 0,5% al 2% de su peso; y

25 - componentes adicionales, en total del 0,5% al 1,5% de su peso, constando el ánodo de un revestimiento aplicado a base de hematita y opcionalmente de un revestimiento más externo a base de fluoruro de cerio;

- un filamento del ánodo que contiene níquel para suspender el ánodo en el electrolito, estando el filamento cubierto con un revestimiento de óxido de aluminio y óxido de titanio;

30 - un electrolito fundido que contiene fluoruro, en el que se sumerge la superficie activa del ánodo y que se encuentra a una temperatura en el rango de 880°C a 930°C y que consta de:

- alúmina disuelta, del 7% al 10% de su peso;

35 - fluoruro de aluminio, del 38% al 42% de su peso;

- fluoruro de sodio, del 34% al 43% de su peso;

40 - fluoruro de potasio, del 8% al 15% de su peso;

- fluoruro de calcio, del 2% al 4% de su peso; y

- otro u otros componentes adicionales, en total del 0% al 3% de su peso;

45 y

- un cátodo que tiene una superficie mojable por el aluminio, mayormente una superficie de drenaje horizontal o inclinada, formada por un revestimiento mojable por el aluminio de un material duro refractario y/u óxido mojable por el aluminio.

50

13. Un método de electroextracción de aluminio en una celda como la definida en la reivindicación anterior, que consta de la electrólisis de la alúmina disuelta para producir oxígeno en el ánodo y aluminio catódicamente, y de añadir alúmina al electrolito para mantener en él la concentración de alúmina disuelta entre un 5% y un 14% de su peso, mayormente del 7% al 10% de su peso.

55

60

65

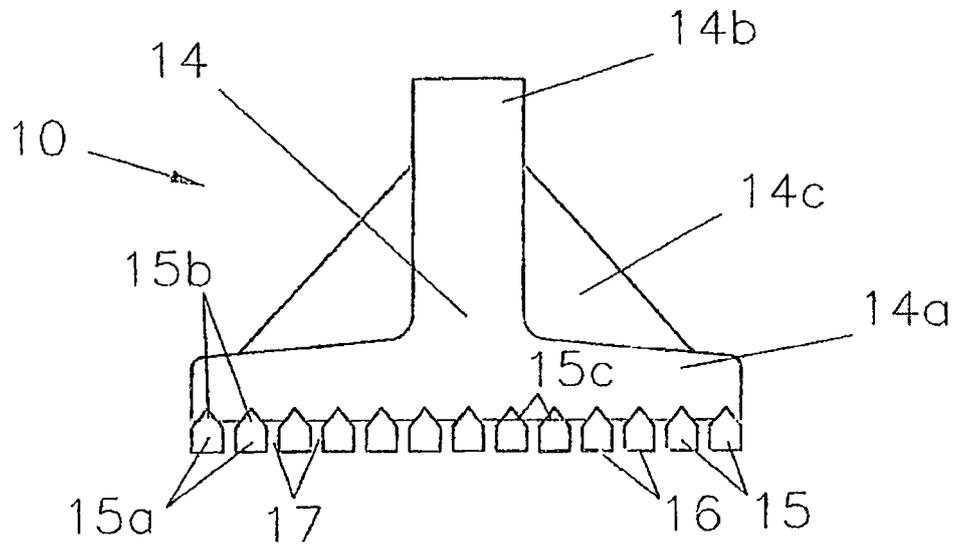


Figura 1a

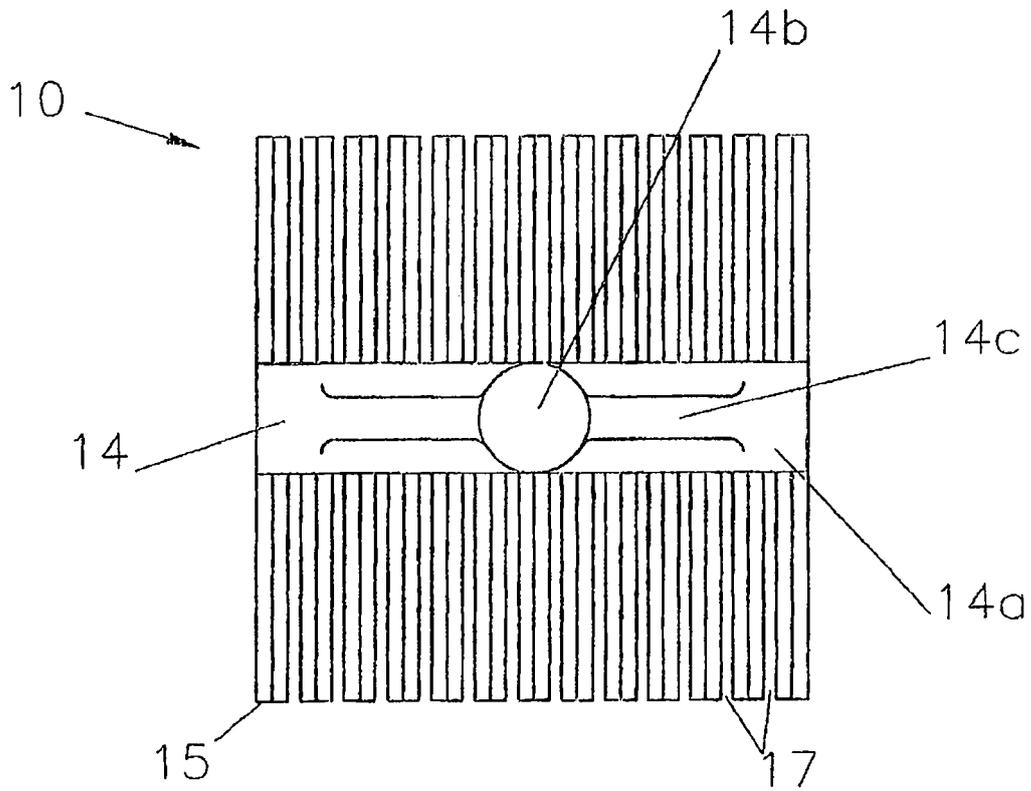


Figura 1b

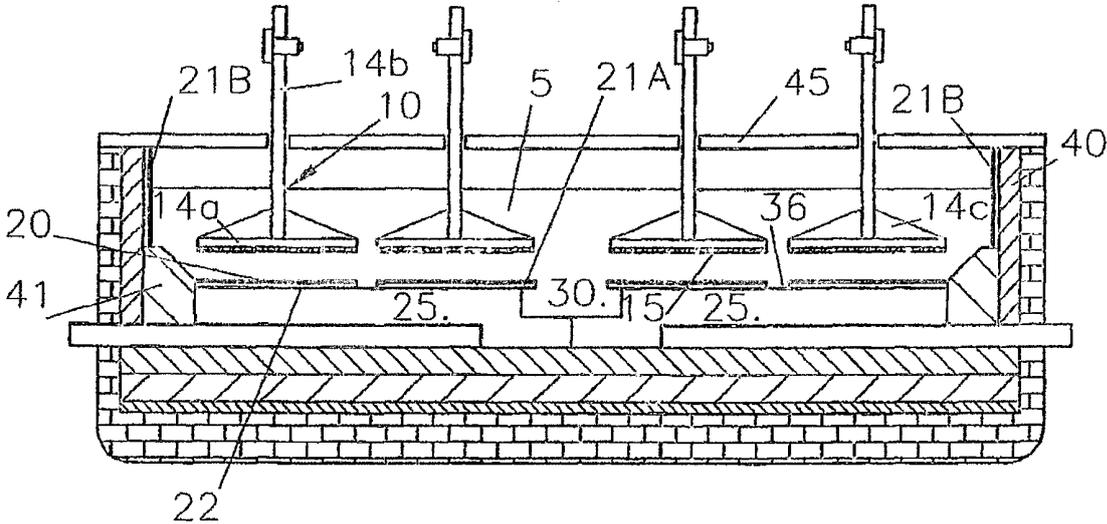


Figura 2a

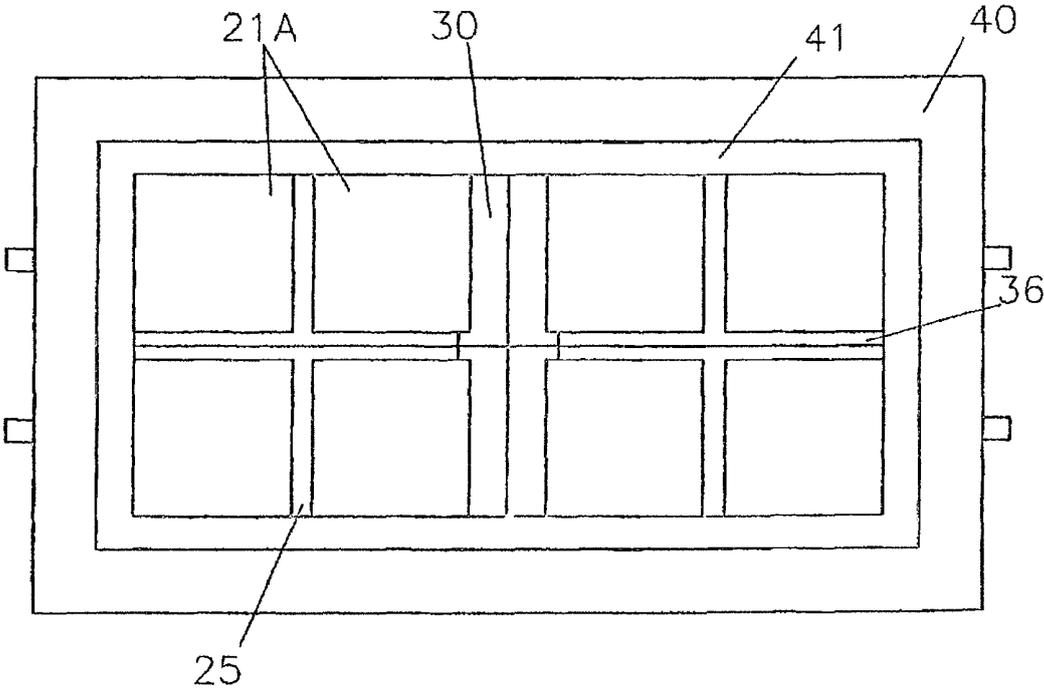


Figura 2b

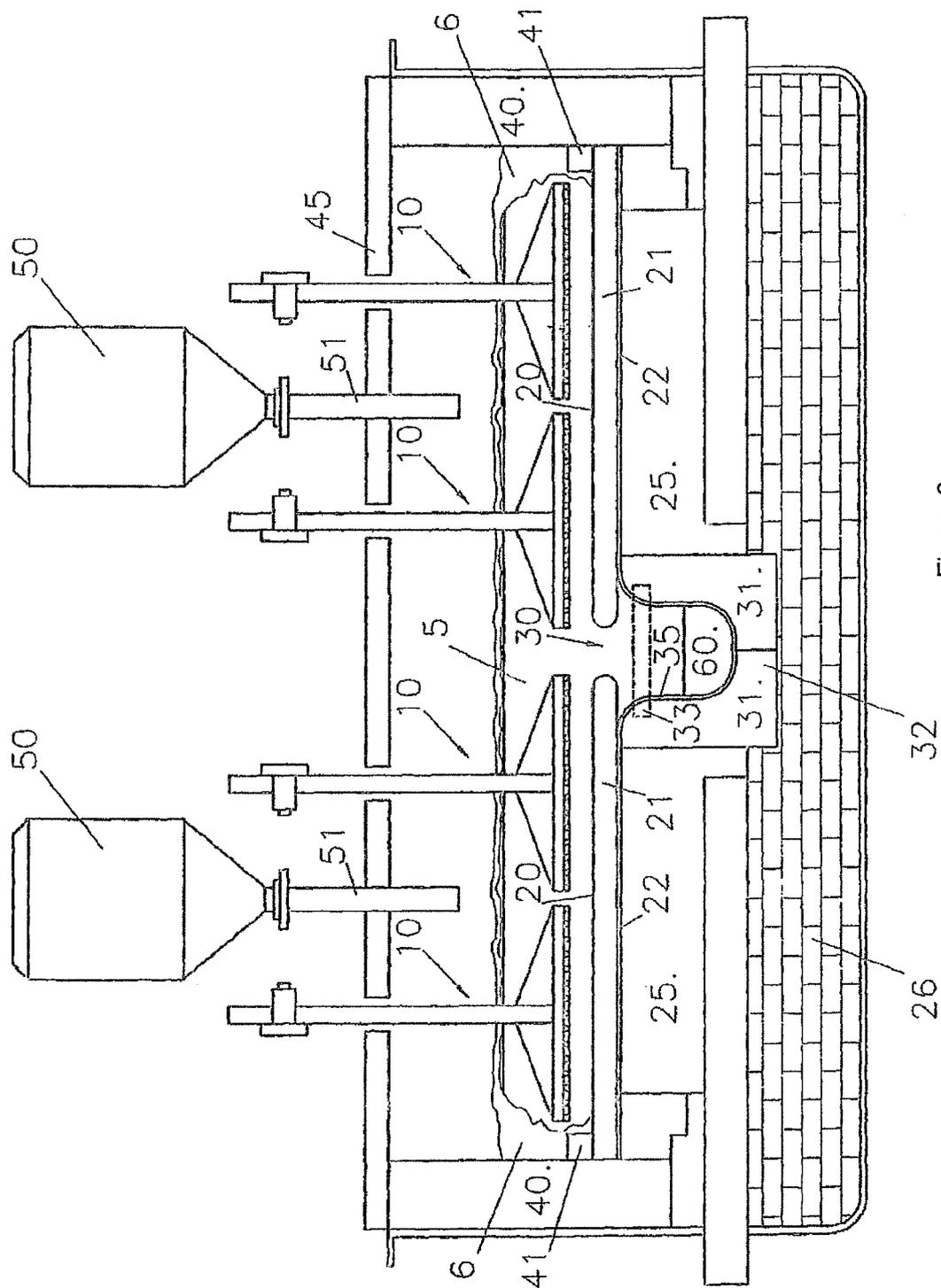


Figura 3