

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 145**

51 Int. Cl.:
C25C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09782442 .9**
96 Fecha de presentación: **01.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2324142**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

54 Título: **Ánodo metálico que desprende oxígeno que opera a alta densidad de corriente para células de reducción de aluminio**

30 Prioridad:
08.09.2008 WO PCT/IB2008/053619

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
**Rio Tinto Alcan International Limited
1188 Sherbrooke Street West
Montreal, QC H3A 3G2, CA**

72 Inventor/es:
NGUYEN, Thinh Trong

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 383 145 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

Ánodo metálico que desprende oxígeno que opera a alta densidad de corriente para células de reducción de aluminio.

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la extracción electrolítica de aluminio mediante descomposición de alúmina disuelta en un electrolito que contiene fluoruro fundido usando ánodos metálicos que desprenden oxígeno.

10

Antecedentes de la invención

En el proceso de extracción electrolítica de aluminio mediante descomposición de alúmina disuelta en criolita fundida, la sustitución de ánodos de carbono por ánodos que desprenden oxígeno permite suprimir la producción de aproximadamente 1,5 toneladas de CO₂ por tonelada de metal. Sin embargo, a partir de consideraciones termodinámicas, los ánodos que desprenden oxígeno presentan potencialmente, en comparación con los ánodos de carbono, una penalización teórica de 1,0 voltio del potencial del ánodo. En la práctica, esta penalización teórica podría reducirse a aproximadamente 0,65 voltios gracias al bajo sobrepotencial de oxígeno de una superficie activa apropiada de los ánodos que desprenden oxígeno. Esta penalización de 0,65 voltios representa un aumento de aproximadamente el 15% del consumo de energía, y debe compensarse operando a una distancia ánodo-cátodo (ACD) menor de 4 cm para reducir el voltaje de la célula.

15

20

25

Sin embargo, los cálculos termodinámicos muestran que, a iguales voltaje y corriente de la célula, el balance térmico de una célula que usa ánodos que desprenden oxígeno es aproximadamente el 60% del de una célula que usa ánodos de carbono convencionales. Al reducir la ACD, el balance térmico sería mucho menos favorable para los ánodos que desprenden oxígeno, dado que ya no se respetaría el equilibrio térmico.

30

Teniendo en cuenta estas penalizaciones energéticas, operar con un importante aumento de la corriente de la célula podría preverse como una solución para conseguir condiciones económicas y energéticas aceptables cuando se accionan células de reducción de aluminio con ánodos que desprenden oxígeno. Para el caso de acondicionamiento en células comerciales convencionales que tienen espacios definidos para los cátodos y para los ánodos, los ánodos que desprenden oxígeno deben ser entonces capaces de operar a altas densidades de corriente en el intervalo de 1,1 a 1,2 A/cm² correspondiente a un aumento del 30 al 50% de los valores usados para ánodos de carbono.

35

Los ánodos que desprenden oxígeno usados para células de reducción de aluminio pueden estar constituidos por cuerpos de cerámica, cermet o aleaciones metálicas; y las superficies del ánodo pueden estar total o parcialmente cubiertas por una capa activa compuesta por una única fase o mezcla de óxidos metálicos que tienen, preferentemente, una conductividad electrónica predominante. En general, estas capas activas de óxido metálico pertenecen a la clase de semiconductores, preferiblemente un semiconductor de tipo p que favorece la transferencia de electrones desde el electrolito al electrodo con el sobrepotencial de activación más bajo en polarización anódica.

40

Durante el funcionamiento a alta temperatura (920 - 970°C) la composición de la capa activa de óxido de ánodos que desprenden oxígeno puede modificarse mediante:

- Interacciones químicas de uno o varios componentes difundidos desde los cuerpos del sustrato a las superficies;
- Disolución selectiva de uno o varios componentes de la capa de óxido en el fundido de criolita; y/o
- Interacciones de oxidación adicionales de uno o varios componentes mediante oxígeno nascente o molecular formado en las superficies del ánodo.

45

El cambio de la composición o/y las proporciones entre diferentes componentes de la capa de óxido, combinado con un aumento de la actividad de oxígeno generada a altas densidades de corriente puede conducir a una modificación del carácter semiconductor de esta capa activa de óxido metálico.

50

La transformación local de fases de semiconductor p en fases de semiconductor n puede aumentar a continuación el sobrepotencial de activación del ánodo; o, en el peor de los casos, puede inducir un régimen inestable debido a los diodos semiconductores formados por las uniones de semiconductor n-p.

Dicha modificación del carácter semiconductor de la capa activa de óxido puede ser un obstáculo que impide el funcionamiento de ánodos que desprenden oxígeno a una densidad de corriente por encima de cierto valor crítico.

Hasta ahora todos los intentos de proporcionar ánodos metálicos que desprenden oxígeno que sean capaces de soportar el funcionamiento a altas densidades de corriente han fallado.

55

Publicaciones de la técnica anterior

El documento WO 2000/006803 (Duruz J.J., De Nora V. & Crottaz O.) describe ánodos que desprenden oxígeno hechos de aleaciones de Níquel-Hierro con un intervalo preferencial de composición del 60 - 70% en peso de Fe; el

30 - 40% en peso de Ni y/o Co; opcionalmente el 15% en peso de Cr y hasta el 5% en peso de Ti, Cu, Mo y otros elementos pueden añadirse. La capa activa se forma a partir de la mezcla de óxidos resultante obtenida mediante tratamiento térmico de la aleación del ánodo a alta temperatura en atmósfera oxidante.

5 El documento WO 2003/078695 (Nguyen T.T. & De Nora V.) describe ánodos que desprenden oxígeno hechos de aleaciones de Níquel - Hierro - Cobre - Al con un intervalo preferencial de composición del 35 - 50% en peso de Ni; el 35 - 55% en peso de Fe; el 6 - 10% en peso de Cu; el 3 - 4% en peso de Al. La proporción en peso de Ni/Fe preferida está en el intervalo de 0,7 - 1,2. Opcionalmente puede añadirse el 0,2 - 0,6% en peso de Mn. La capa activa se forma mediante la mezcla de óxidos resultante obtenida mediante tratamiento térmico de la aleación del ánodo a alta temperatura en una atmósfera oxidante.

10 El documento WO 2004/074549 (De Nora, Nguyen T.T. & Duruz J.J.) describe ánodos que desprenden oxígeno hechos de un núcleo de aleación metálica envuelto por una capa o recubrimiento externo. El núcleo interno de aleación metálica puede contener preferentemente el 55 - 60% en peso de Ni o Co; el 30 - 35% en peso de Fe; el 5 - 9% en peso de Cu; el 2 - 3% en peso de Al; el 0 - 1% en peso de Nb y el 0 - 1% en peso de Hf. La capa o recubrimiento metálico externo puede contener preferentemente el 50 - 95% en peso de Fe; el 5 - 20% en peso de Ni o Co y el 0 - 1,5% en peso de otros elementos. La capa activa está formada por la mezcla de óxidos resultante obtenida mediante tratamiento térmico de la aleación del ánodo a alta temperatura en atmósfera oxidante.

15 Los documentos WO 2005/090643 & 2005/090641 (De Nora V. & Nguyen T.T.) describen ánodos que desprenden oxígeno que tienen un recubrimiento activo de CoO sobre un sustrato metálico. La composición y las condiciones de tratamiento térmico del precursor de Cobalto en el recubrimiento externo se especifican para inhibir la formación de la fase no deseada de Co₃O₄.

20 El documento WO 2005/090642 (Nguyen T.T. & De Nora V.) describe ánodos que desprenden oxígeno con una superficie externa rica en cobalto sobre un sustrato hecho de al menos un metal seleccionado entre cromo, cobalto, hafnio, hierro, níquel, cobre, platino, silicio, tungsteno, molibdeno, tántalo, niobio, titanio, tungsteno, vanadio, itrio y zirconio. En un ejemplo, la composición es del 65 al 85% en peso de níquel; del 5 al 25% en peso de hierro; del 1 al 20% en peso de cobre; y del 0 al 10% en peso de constituyentes adicionales. Por ejemplo, la aleación del sustrato contiene aproximadamente el: 75% en peso de níquel; el 15% de hierro; y el 10% en peso de cobre.

25 El documento WO 2004/018082 (Meisner D., Srivastava A.; Musat J.; Cheetham J.K. & Bengali A.) describe ánodos compuestos que desprenden oxígeno constituidos por un cermet de ferrita de níquel moldeado por fusión sobre un sustrato metálico. La envuelta de cermet está compuesta por el 75 - 95% en peso de NiFe₂O₄ mezclado con el 5 - 25% en peso de polvos de Cu o aleación de Cu-Ag. El sustrato a base de metal está hecho de Ni, Ag, Cu, aleaciones de Cu-Ag o Cu-Ni-Ag.

30 El documento US 4,871,438 (Marschman S.C. & Davis N.C.) describe ánodos de cermet que desprenden oxígeno hechos mediante una reacción de sinterización de mezclas de óxidos de Ni y Fe y NiO con el 20% en peso de polvos de Ni + Cu metálico.

35 El documento WO 2004/082355 (Laurent V. & Gabriel A.) describe ánodos que desprenden oxígeno hechos de una fase de cermet correspondiente a la fórmula NiO-NiFe₂O₄-M, donde M es una fase metálica de polvos de Cu+Ni que contienen el 3 - 30% de Ni. La fase metálica M representa más del 20% en peso del material de cermet.

Breve descripción de los dibujos

40 En lo sucesivo en este documento se describen la técnica anterior subyacente a la invención y la invención, a modo de ejemplo, en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un diagrama de fase de Ni-Cu-O₂ basado en aquel de acuerdo con A.E. McHale & R.S. Roth: Phase Equilibria Diagrams - Vol. XII (1996), p. 27 - Fig. 9827, editado por The American Ceramic Society, Columbus, Ohio - Estados Unidos; y

45 La figura 2 es un diagrama de fase de Ni-Mn-O₂ basado en aquel de acuerdo con R.S. Roth: Phase Equilibria Diagrams - Vol. XI (1995), p. 11 - Fig. 9127, editado por The American Ceramic Society, Columbus, Ohio - Estados Unidos;

Las figuras 3a y 3b muestran esquemáticamente una vista en elevación lateral y en planta de un ánodo para su uso en una célula de acuerdo con la invención; y

50 Las figuras 4a y 4b muestran una vista de sección transversal esquemática y una vista en planta, respectivamente, de una célula de producción de aluminio con un electrolito que contiene fluoruro y un ánodo metálico que desprende oxígeno de acuerdo con la invención.

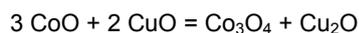
Discusión de la técnica anterior subyacente a la invención

55 La capa activa de óxido sobre aleaciones ricas en Fe con un contenido de níquel inferior al 50% en peso (documentos WO 2000/006803 & 2003/078695), contiene de forma predominante una fase de hematita Fe₂O₃, que es porosa y no podría ser una barrera a la oxidación debido a la existencia de subóxidos (FeO, Fe₃O₄) que pueden

favorecer la migración iónica de O^{2-} . A altas temperaturas de funcionamiento, estas aleaciones del ánodo ricas en Fe pueden oxidarse totalmente después de un periodo relativamente corto. Además, estos ánodos que desprenden oxígeno hechos de aleaciones ricas en Fe pueden ser atacados severamente por los compuestos de fluoruro en un fundido de criolita, lo que puede dar como resultado graves daños estructurales debidos a la corrosión selectiva de Fe.

Una mejora de la resistencia a la oxidación puede obtenerse usando aleaciones con un mayor contenido de níquel (documento WO 2004/074549) con una parte externa o recubrimiento rico en Fe. De nuevo, la capa externa de hematita Fe_2O_3 no puede ser una barrera eficaz contra la fluoración, lo que limitaría los contenidos de Ni y Fe en las aleaciones de sustrato del ánodo a respectivamente el 55 - 60% en peso y el 30 - 35% en peso; estando el resto compensado por Cu en el intervalo del 5 - 9% en peso. El alto contenido de Cu en la aleación, o más exactamente la elevada proporción Cu/Ni, puede conducir, sin embargo, a un funcionamiento inestable a altas densidades de corriente (véase a continuación).

Para mejorar la resistencia a la fluoración de los ánodos que desprenden oxígeno que funcionan en células de reducción de aluminio, puede usarse un recubrimiento externo de CoO (documentos WO 2005/090641, 2005/090642 & 2005/090643). Una barrera a la oxidación subyacente de ferrita de níquel puede obtenerse mediante oxidación in-situ de la aleación del sustrato del ánodo que contiene el 65 - 85% en peso de Ni; el 5 - 25% en peso de Fe; el 1 - 20% en peso de Cu; el 0 - 10% en peso de (Si + Al + Mn). Los óxidos de cobalto se caracterizan por la existencia de dos formas reversibles: el semiconductor o a partir de CoO es predominante a una temperatura superior a 900°C y/o a una baja presión de oxígeno; a menor temperatura y/o a alta presión de oxígeno una forma de semiconductor n de Co_3O_4 es predominante. La composición y las condiciones de pre-oxidación específicas del precursor de Co de la capa externa pueden usarse para obtener la forma de semiconductor p de CoO deseada. Sin embargo a la alta actividad de oxígeno generada por altas densidades de corriente ($> 1,0 A/cm^2$) una transformación parcial de CoO en la forma de semiconductor n de Co_3O_4 puede no ser evitable. Por otro lado, la acumulación de óxidos de Cu resultante de su difusión hacia fuera también puede conducir a la formación de la fase de semiconductor n Co_3O_4 de acuerdo con la reacción:



La presencia de la mezcla de CoO y Co_3O_4 puede conducir a la formación de uniones de semiconductor n-p que conducen a un régimen inestable debido a una barrera de potencial de los diodos semiconductores (efecto Schottky).

Los óxidos mixtos de Ni y Fe que se conocen bien con la denominación de ferrita de níquel $NiFe_3O_4$ constituyen una de las fases cerámicas más estables en un fundido de criolita. La ferrita de níquel puede usarse como recubrimiento formado sobre aleaciones de sustrato del ánodo metálicas apropiadas (documento WO 2005/090642), o como una matriz de cermet en forma de una envuelta modelada por fusión (documento WO 2004/018082) o como cuerpos macizos (documentos WO 2004/082355 & US 4.871.438). Generalmente, las aleaciones metálicas usadas como precursor de recubrimiento de ferrita de níquel de los materiales de cermet contienen siempre cierta cantidad de Cu o/y aleaciones de Cu (hasta aproximadamente el 25% en peso de Cu). La formación de una solución sólida de (Ni, Cu)O inhibe la pasivación del ánodo debida a la formación de NiF_2 o/y NiO; además una solución sólida de (Ni, Cu)O puede actuar como agente aglutinante que mejora la densificación de la matriz de ferrita de níquel. Sin embargo, un enriquecimiento de cobre debido a su difusión hacia fuera combinada con el aumento de la actividad de oxígeno generado por alta densidad de corriente puede conducir a la formación de una fase de CuO mediante segregación de la solución sólida de (Ni, Cu)O como se muestra en la figura 1.

Diagrama de fase de Ni-Cu-O:

El diagrama de fase del sistema ternario de níquel, cobre y oxígeno, ilustrado en la figura 1, presenta la existencia de diferentes fases en función de la proporción atómica de (Ni/Ni+Cu) de la aleación y a diferentes presiones de oxígeno.

Partiendo de una aleación del ánodo rica en Cu M A1 de composición el 65% en peso de Ni - el 10% en peso de Cu - el 25% en peso de Fe, la pre-oxidación al aire (0,2 bares de pO_2 - $\log pO_2 = -0,7$) conduce a una capa externa de óxido compuesta por una solución sólida de (Ni, Cu)O y un exceso de Cu_2O (punto OB1); ambos son semiconductores p. Debido a la difusión hacia fuera de Cu, la composición de óxido es más rica en Cu que la de la aleación de base.

Cuando el ánodo funciona a alta densidad de corriente ($>1,0 A/cm^2$) la actividad del oxígeno adsorbido en la estructura activa de óxido puede elevarse hasta 1 bar ($\log pO_2 = 0$), y debido a la difusión preferencial de Cu, la composición de óxido se desplazaría hacia la izquierda (punto AC1). El punto A C1 está situado en el área en el que la solución sólida de (Ni, Cu)O está parcialmente descompuesta, con formación de CuO que es un semiconductor n.

La capa activa de óxido estaría compuesta entonces por una matriz de semiconductor p y áreas locales de semiconductor n CuO. Las uniones de semiconductor n-p formarían diodos que conducen a un régimen de voltaje de la célula inestable debido a la barrera de potencial de carga.

Partiendo de una aleación del ánodo pobre en Cu, m A2 (por ejemplo el 65% en peso de Ni - el 2% en peso de Cu - el 33% en peso de Fe), la pre-oxidación al aire (0,2 bares de pO_2 - $\log pO_2 = -0,7$) conduce a la capa externa de óxido compuesta por una solución sólida de (Ni, Cu)O (punto oB2) que es un semiconductor p. Debido a la difusión hacia fuera de Cu, la composición de óxido es más rica en Cu que la de la aleación de base.

- 5 Cuando el ánodo funciona a alta densidad de corriente ($>1,0$ A/cm²) la actividad de oxígeno adsorbido en la estructura activa de óxido puede elevarse hasta 1 bar ($\log pO_2 = 0$), y debido a la difusión preferencial de Cu, la composición de óxido se desplazaría hacia la izquierda (punto aC2). Este punto a C2 está situado en el área estable de la solución sólida de (Ni, Cu)O, el carácter de semiconductor p de la capa activa de óxido se mantendría, entonces no habría ninguna oscilación de voltaje de la célula a alta densidad de corriente. Sin embargo la simple sustitución de Cu por Fe conduciría a una oxidación/corrosión preferencial de Fe que reduce la vida útil del ánodo.

Diagrama de fase de Ni-Mn-O:

El diagrama de fase del sistema ternario de níquel, manganeso y oxígeno, ilustrado en la figura 2, presenta la existencia de diferentes fases en función de la proporción atómica (Ni/Ni+Mn) de la aleación y a diferentes presiones de oxígeno.

- 15 Partiendo de una aleación del ánodo M de composición, el 65% en peso de Ni - el 8% en peso de Mn - el 27% en peso de Fe, la pre-oxidación al aire (0,2 bares pO_2 - $\log pO_2 = -0,7$) conduce a una capa externa de óxido compuesta por una fase espinela (estructura de NiO que tiene inserción de átomos de Mn) solución sólida de $Ni_xMn_{1-x}O$ (punto O); ambos son semiconductores p. La composición de óxido puede ser más rica en Mn que la de la aleación de base, debido a la difusión preferencial de Mn.
- 20 Cuando el ánodo funciona a alta densidad de corriente ($>1,0$ A/cm²), la actividad de oxígeno adsorbido en la estructura activa de óxido puede elevarse hasta 1 bar ($\log pO_2 = 0$), y debido a la difusión preferencial de Mn, la composición de óxido se desplazaría hacia la izquierda (punto A).

El área de la fase espinela y la solución sólida de $Ni_xMn_{1-x}O$ es estable para un amplio intervalo de proporción de (Ni/Ni+Mn); por lo tanto el carácter de semiconductor p de la capa activa de óxido debe mantenerse, entonces el voltaje de la célula debe mantenerse estable a un régimen de alta densidad de corriente.

- 25 Considerando la posible modificación del carácter semiconductor de la capa activa de óxido en las condiciones operativas del ánodo, los diagramas de fase muestran claramente las ventajas de aleaciones de Ni-Mn-Fe (y bajo Cu) respecto a aleaciones de Ni-Cu-Fe. La sustitución total o parcial de Cu, en la aleación, por Mn debe permitir mantener los contenidos de Ni y Fe en los valores óptimos que evitan la pasivación de Ni (contenido de Ni demasiado elevado) y/o la oxidación/corrosión preferencial de Fe (contenido de Fe demasiado elevado).

Resumen de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un ánodo metálico sustancialmente inerte que desprende oxígeno que tiene una capa activa de óxido metálico exenta de uniones de semiconductor n-p, y es capaz de funcionar a la alta actividad de oxígeno generada por altas densidades de corriente, por ejemplo, en el intervalo de 1,1 a 1,3 A/cm².

El ánodo de acuerdo con la invención está hecho de aleaciones que contienen principalmente Níquel - Hierro - Manganeso - Silicio.

De acuerdo con la invención, se proporciona un ánodo metálico que desprende oxígeno para la extracción electrolítica de aluminio mediante la descomposición de alúmina disuelta en un electrolito fundido a base de criolita, que comprende una aleación constituida esencialmente por níquel, hierro, manganeso, opcionalmente cobre y silicio, caracterizada por la siguiente composición y proporciones relativas:

Níquel (Ni)	62-68% en peso
Hierro (Fe)	24-28% en peso
Manganeso (Mn)	6-10% en peso
45 Cobre (Cu)	0-0,9% en peso
Silicio (Si)	0,3-0,7% en peso

y posiblemente otros oligoelementos tales como carbono en una cantidad total de hasta el 0,5% en peso y preferiblemente no más del 0,2% en peso o incluso el 0,1% en peso,

en el que la proporción en peso de Ni/Fe está en el intervalo de 2,1 a 2,89, preferiblemente de 2,3 a 2,6,

50 la proporción en peso de Ni/(Ni + Cu) es mayor de 0,98,

la proporción en peso de Cu/Ni es menor de 0,01,

y la proporción en peso de Mn/Ni es de 0,09 a 0,15.

Cuando el cobre está presente, lo está preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, posiblemente al menos el 1% en peso o el 2% en peso o el 3% en peso, y su límite superior es del 0,9% en peso o preferiblemente del 0,7% en peso. Una cantidad óptima de cobre es de aproximadamente el 0,5% en peso.

5 Preferiblemente, la aleación está compuesta por el 64-66% en peso de Ni; Hierro; el 25-27% en peso de Fe; el 7-9% en peso de Mn; el 0-0,7% en peso de Cu; y el 0,4-0,6% en peso de Si. La composición más preferida es de aproximadamente el 65% en peso de Ni; el 26,5% en peso de Fe; el 7,5% en peso de Mn; el 0,5% en peso de Cu y el 0,5% en peso de Si.

10 La superficie de la aleación puede tener una capa de óxido que comprende una solución sólida de óxidos de níquel y manganeso (Ni,Mn)Ox y/o ferrita de níquel, producida mediante preoxidación de la aleación. La aleación, opcionalmente con una superficie pre-oxidada, puede recubrirse ventajosamente con un recubrimiento externo que comprende óxido de cobalto CoO.

15 La invención también proporciona una célula de extracción electrolítica de aluminio que comprende al menos un ánodo, como se ha definido anteriormente, sumergible en un electrolito fundido que contiene fluoruro que está típicamente a una temperatura de 870-970°C, en particular 910-950°C.

20 Otro aspecto de la invención es un método de producción de aluminio en dicha célula, que comprende hacer pasar una corriente de electrolisis entre el ánodo y un cátodo sumergido en el electrolito fundido que contiene fluoruro para desprender oxígeno en la superficie del ánodo y reducir aluminio en el cátodo. En este método, la corriente puede hacerse pasar a una densidad de corriente en el ánodo de al menos 1 A/cm², en particular al menos 1,1 o al menos 1,2 A/cm².

Descripción detallada

La sustitución parcial o total o casi total de cobre en aleaciones convencionales por manganeso debe conducir a las siguientes ventajas que pueden derivarse de la figura 2: el Mn debe inhibir la pasivación del ánodo debida a NiF₂ y/o NiO mediante la formación de una solución sólida de (Ni, Mn)O o fase espinela.

25 - La solución sólida de (Ni, Mn)O o espine

la de semiconductor p que es estable a alta actividad de oxígeno no debe conducir entonces a cualquier segregación con la formación de fase de semiconductor n a alta densidad de corriente.

El intervalo de composición y proporciones de la aleación del ánodo de la invención se determina de acuerdo con los siguientes criterios:

30 - La proporción en masa de (Ni/Fe) debe ser superior a 2,10 para favorecer la formación de óxidos mixtos de tipo ferrita de Ni. Esta proporción en masa debe ser inferior a 2,89 para inhibir la pasivación del ánodo debida a la formación de NiF₂ o/y NiO. La proporción en masa de (Ni/Fe) preferida es de aproximadamente 2,45.

35 - El contenido de Cu se define mediante una proporción de (Ni/(Ni+Cu)) mayor de 0,98, o una proporción en masa de (Cu/Ni) menor de 0,01, para suprimir la formación de CuO mediante segregación de solución sólida de (Ni, Cu)O a alta actividad de oxígeno (véase la figura 1).

- La proporción en masa de (Mn/Ni) debe ser mayor de 0,09 y menor de 0,15 para preservar la resistencia a la oxidación de aleaciones a base de Ni.

- El contenido de Ni absoluto debe estar en el intervalo del 62 al 68% en peso.

40 - El intervalo de composición de las aleaciones del ánodo debe ser del 62 - 68% en peso de Ni; el 24 - 28% en peso de Fe; el 6 - 10% en peso de Mn; el 0,01 - 0,9% en peso de Cu; el 0,3 - 0,7% en peso de Si. La composición de aleación preferida es de aproximadamente el 65% en peso de Ni; el 26,5% en peso de Fe; el 7,5% en peso de Mn; el 0,5% en peso de Cu; el 0,5% en peso de Si.

- Un tratamiento de pre-oxidación directa de la estructura del ánodo a 930 - 980°C en una atmósfera oxidante debe conducir a la formación de una capa de óxido mixta activa de tipo ferrita de Ni.

45 - El ánodo puede usarse también con un recubrimiento externo de óxido de Co sin ninguna difusión-interacción química no deseable de los componentes de la aleación.

Las figuras 3a y 3b muestran esquemáticamente un ánodo 10, cuya estructura se conoce del documento WO 2004/074549, que puede usarse en una célula para la extracción electrolítica de aluminio de acuerdo con la invención.

50 En este ejemplo, el ánodo 10 comprende una serie de miembros de ánodo rectos alargados 15 conectados a un soporte moldeado por fusión o perfilado 14 para la conexión a una barra colectora positiva. El soporte moldeado por fusión o perfilado 14 comprende una base inferior que se extiende horizontalmente 14a para conectar eléctrica y

mecánicamente los miembros de ánodo 15, un vástago 14b para conectar el ánodo 10 a una barra colectora positiva y un par de bridas de refuerzo laterales 14c entre la base 14a y el vástago 14b.

5 Los miembros de ánodo 15 pueden fijar mediante ajuste por presión o soldadura la base 14a en superficies planas 15c de los miembros del ánodo 15. Como alternativa, la conexión entre los miembros de ánodo 15 y las ranuras de recepción correspondientes en la base 14a pueden estar conformadas, por ejemplo como juntas de cola de milano, para permitir solamente movimientos longitudinales de los miembros del ánodo.

10 Los miembros de ánodo 15, por ejemplo, tienen una parte inferior 15a que tiene una sección transversal sustancialmente rectangular con una anchura constante a lo largo de su altura y que se prolonga hacia arriba por una parte superior que se estrecha gradualmente 15b con una sección transversal generalmente triangular. Cada miembro del ánodo 15 tiene una superficie de óxido inferior plana 16 que es electroquímicamente activa para el desprendimiento anódico de oxígeno durante el funcionamiento de la célula.

15 De acuerdo con esta invención, los miembros de ánodo 15, en particular sus partes inferiores 15a, están hechas de una aleación de níquel, hierro, manganeso, cobre y silicio como se ha descrito anteriormente. La vida útil del ánodo puede aumentar mediante un recubrimiento protector hecho de compuestos de cerio, en particular oxifluoruro de cerio.

En este ejemplo, los miembros de ánodo 15 están en forma de barras paralelas en una disposición coplanar, separadas lateralmente entre sí mediante espacios intermiembros 17. Los espacios intermiembros 17 constituyen aberturas pasantes de flujo para la circulación de electrolito y el escape de gas desprendido anódicamente liberado en las superficies electroquímicamente activas 16.

20 Las figuras 2a y 2b muestran una célula de extracción electrolítica de aluminio, también conocida del documento WO 2004/074549, que tiene una serie de ánodos a base de metal 10 en un electrolito fundido a base de criolita que contiene fluoruro 5 que contiene alúmina disuelta.

El electrolito 5 puede tener, por ejemplo, una composición que se selecciona entre la Tabla 1 a continuación, conocida del documento WO 2004/074549:

25 TABLA 1

	AlF ₃	NaF	KF	CaF ₂	Al ₂ O ₃	T°C
A1	41	45	2,5	2,5	9	948°
B1	39,2	43,8	5	2	10	945°
C1	40,4	44,1	4	2	9,5	940°
D1	39,6	42,9	5	3	9,5	935°
E1	39	41,5	6,5	3,5	9,5	930°
F1	42	42	5	2	9	925°
G1	41,5	41,5	5	3	9	915°
H1	36	40	10	4	10	910°
I1	34	39	13	4	10	900°

30 Por ejemplo, el electrolito está constituido por: del 7 al 10% en peso de alúmina disuelta; del 36 al 42% en peso fluoruro de aluminio, en particular del 36 al 38% en peso; del 39 al 43% en peso de fluoruro sódico; del 3 al 10% en peso de fluoruro potásico, tal como del 5 al 7% en peso; del 2 al 4% en peso de fluoruro cálcico; y del 0 al 3% en peso en total de uno o más constituyentes adicionales. Esto corresponde a un electrolito fundido a base de criolita (Na₃AlF₆) que contiene un exceso de fluoruro de aluminio (AlF₃) que está en el intervalo de aproximadamente el 8 al 15% en peso del electrolito, en particular aproximadamente el 8 al 10% en peso, y aditivos que pueden incluir fluoruro potásico y fluoruro cálcico en las cantidades mencionadas anteriormente.

Los ánodos 10 pueden ser similares al ánodo mostrado en las figuras 1a y 1b. Como alternativa, los ánodos pueden ser verticales o inclinados. Diseños de ánodo alternativos adecuados se describen en las referencias mencionadas anteriormente. Los ánodos también pueden tener cuerpos macizos sin aberturas para que escape el gas.

5 En este ejemplo, la superficie del cátodo drenada 20 está formada por baldosas 21A que tienen su cara superior recubierta por una capa sobre la que se puede depositar aluminio. Cada ánodo 10 está enfrentado a una baldosa 21A correspondiente. Las baldosas adecuadas se describen con gran detalle en el documento WO02/096830 (Duruz/Nguyen/de Nora).

10 Las baldosas 21A están colocadas sobre caras sobre las que se puede depositar aluminio superiores 22 de una serie de bloques del cátodo de carbono 25 que se prolongan en pares dispuestos extremo con extremo a lo largo de la célula. Como se muestra en las figuras 2a y 2b, los pares de baldosas 21A están separados para formar canales de recogida de aluminio 36 que comunican con un surco central de recogida de aluminio 30.

El surco central de recogida de aluminio 30 está situado en o entre pares de bloques del cátodo 25 dispuestos extremo con extremo a lo largo de la célula. Las baldosas 21A cubren preferiblemente una parte del surco 30 para maximizar el área de superficie de la superficie del cátodo sobre la que se puede depositar aluminio 20.

15 La célula puede estar suficientemente aislada térmicamente para permitir un funcionamiento sin rebordes y sin costuras.

20 La célula ilustrada comprende paredes laterales 40 hechas de una capa externa de ladrillos refractarios aislantes y una capa interna de material carbonáceo expuesto al electrolito fundido 5 y al entorno sobre él. Estas paredes laterales 40 están protegidas contra el electrolito fundido 5 y el entorno sobre él con baldosas 21B del mismo tipo que las baldosas 21A. Los bloques del cátodo 25 están conectados a las paredes laterales 40 por una cuña periférica 41 que es resistente al electrolito fundido 5.

Además, la célula está equipada con una cubierta aislante 45 por encima del electrolito 5. Esta cubierta inhibe la pérdida de calor y mantiene la superficie del electrolito en estado fundido. Detalles adicionales de cubiertas adecuadas se describen, por ejemplo, en el documento WO 2003/02277.

25 En el funcionamiento de la célula ilustrada en las figuras 4a y 4b, alúmina disuelta en el electrolito fundido 5 a una temperatura por ejemplo de 880° a 940°C se electroliza entre los ánodos 10 y la superficie del cátodo 20 para producir oxígeno gaseoso en las superficie operativas del ánodo 16 y aluminio fundido en las baldosas del cátodo drenadas sobre las que se puede depositar aluminio 21A. El aluminio fundido producido catódicamente fluye sobre la superficie drenada del cátodo 20 al interior de los canales de recogida de aluminio 36 y a continuación al interior del surco central de recogida de aluminio 30 para el posterior vertido.

30 La invención se describirá adicionalmente en los siguientes ejemplos, así como en referencia a un ejemplo comparativo.

Ejemplo 1:

35 Una aleación metálica de composición el 65,0 +/- 0,5% en peso de níquel; el 7,5 +/- 0,5% en peso de manganeso; el 0,5 +/- 0,1% en peso de cobre; el 0,5 +/- 0,1% en peso de silicio; < 0,01% en peso de carbono y el resto hierro se preparó mediante moldeo por inversión de la siguiente manera:

- Una carga de aproximadamente 5 kg de aleación se prepara mezclando los diferentes componentes metálicos (excepto carbono) de acuerdo con la composición nominal indicada.

40 - La mezcla se funde al vacío en un crisol de grafito que tiene un forro de cerámica, a 1.500°C correspondiente a un sobrecalentamiento de aproximadamente 50°C. La masa de metal fundido se mantuvo a esta temperatura, al vacío durante aproximadamente 10 minutos para completar la desgasificación.

- Varios moldes, hechos de una mezcla cerámica, que tienen una forma cilíndrica de 20 mm de diámetro y 250 mm de longitud con un extremo cerrado, se precalentaron a 700°C en la misma cámara de vacío.

45 - Los moldes se llenaron completamente con el metal líquido; la operación de vertido se realizó en la cámara de vacío, en 10 minutos.

- Las muestras moldeadas se dejaron solidificar al vacío antes de sacarlas a la atmósfera ambiente para conseguir una refrigeración natural durante varias horas.

50 Después de enfriarlas, las barras de aleación metálica se retiraron de los moldes: en el extremo de vertido se formó un embudo a lo largo del eje del cilindro debido a la contracción del metal. Dado que la parte de la muestra correspondiente al extremo de vertido podría presentar cierta porosidad, ésta se eliminó para reciclar. Las barras de aleación se sometieron a continuación a granallado con arena para eliminar los restos del molde cerámico.

Las muestras de barra de aleación finales presentaban superficies metálicas grises uniformes, sin ningún resto de oxidación o defecto. El examen de la sección transversal grabada mostraba una densa y uniforme estructura de solución sólida sin ninguna precipitación por segregación, los tamaños de grano de cristalización estaban en el

intervalo de 0,5 a 1,0 cm. El análisis de control cuantitativo, mediante MEB (microscopio electrónico de barrido), confirmó la composición nominal deseada de la aleación; con una densidad experimental de 8,5 g/cm³.

Ejemplo 2:

5 Una muestra de ánodo de 20 mm de diámetro y 20 mm de longitud se preparó a partir de la barra de aleación de composición nominal del 65% en peso de Ni - el 26,5% en peso de Fe; el 7,5% en peso de Mn; el 0,5% en peso de Cu; el 0,5% en peso de Si como se ha descrito en el ejemplo 1. Después del granallado con arena, la muestra se pre-oxidó al aire, a 930°C durante 12 horas, la velocidad de calentamiento se controlaba a 300°C/h. Después de la pre-oxidación, se dejó enfriar a la muestra a temperatura ambiente en el horno durante 12 horas.

10 La muestra oxidada final presentaba superficies negras-grises uniformes, sin ninguna grieta. El examen de la sección transversal mostraba una escama de óxido adherente y uniforme de 45 a 55 micrómetros de grosor. El análisis por MEB de la escama de óxido mostraba una composición metálica promedio del 25% en peso de Ni; el 9% en peso de Mn; el 60% en peso de Fe (Cu, Si no detectables), que debe corresponder a la ferrita (Ni, Mn) de fórmula Ni_{0,73}Mn_{0,27}Fe₂O₄. Los contenidos más elevados de Mn y Fe en la fase de óxido deben deberse a la difusión hacia fuera de Mn y la oxidación preferencial de Fe.

15 Ejemplo 3:

Se preparó un baño electrolítico acuoso de acuerdo con la siguiente composición:

- CoSO₄·7 H₂O: 80 g/litro

- NiSO₄·6 H₂O: 40 g/litro

- HBO₃: 15 g/litro

20 - KCl: 15 g/litro

- pH: 4,5 (ajustado con H₂SO₄)

La solución electrolítica se mantuvo a 18 - 20°C mediante un circuito de refrigeración. Dos contraelectrodos diferentes hechos de Co puro y Ni-S al 10% se conectaron a 2 rectificadores.

25 Una muestra de ánodo, con una composición nominal del 65% en peso de Ni; el 26,5% en peso de Fe; el 7,5% en peso de Mn; el 0,5% en peso de Cu; el 0,5% en peso de Si, se preparó y se sometió a granallado con arena como en el ejemplo 2. Justo antes de la inmersión en el baño electrolítico, el ánodo se grabó en una solución al 20% de HCl durante 6 minutos, a continuación se aclaró con agua desionizada. La muestra se colocó en el tanque electrolítico; las salidas negativas de los 2 rectificadores se conectaron al contacto de la muestra. Corrientes de 0,64 A y 0,16 A se ajustaron respectivamente con los rectificadores del ánodo de Co y el ánodo de Ni; esto corresponde a una corriente total de 0,8 A, o 40 mA/cm² en la muestra de aleación a recoger, y una proporción de disolución del ánodo del 80% de Co - el 20% de Ni (composición de recubrimiento deseada). La operación de electrodeposición se realizó a corriente y temperatura constantes durante 3 horas, con agitación vigorosa.

30 Después de la electrodeposición, el aumento total de peso era de 2,5 g, correspondiente a una eficiencia de deposición del 99% y un grosor promedio de 150 - 160 micrómetros. El análisis con MEB del depósito confirmó un intervalo de composición del 18 - 20% en peso de Ni y el 80 - 82% en peso de Co.

35 El ánodo recubierto se pre-oxidó al aire, a 930°C durante 8 horas; la velocidad de calentamiento se controla a 300°C/h. Después de la oxidación, la muestra se retiró a la temperatura de 930°C del horno para permitir una refrigeración rápida a temperatura ambiente. La muestra oxidada presentaba una superficie gris oscura uniforme, sin grieta ni ampolla alguna. El examen de la sección transversal mostró una profundidad de oxidación de aproximadamente ½ del grosor del recubrimiento inicial; el análisis mediante MEB mostró una composición metálica promedio de la escama de óxido del 78 al 80% en peso de Co; del 18 al 20% en peso de Ni - del 2 al 2,5% en peso de Mn - Fe y Cu no detectables.

Ejemplo 4:

45 Una muestra pre-oxidada de composición de aleación nominal el 65% en peso de Ni; el 26,5% en peso de Fe; el 7,5% en peso de Mn; el 0,5% en peso de Cu; el 0,5% en peso de Si como se ha descrito en el ejemplo 2 se usó como ánodo inerte que desprende oxígeno en una célula de ensayo de reducción de aluminio que contenía 1,5 kg de fundido a base de criolita que tenía el 11% en peso de AlF₃ en exceso, el 7% en peso de KF y el 9,5% en peso de Al₂O₃. Un crisol cilíndrico de grafito que tenía un forro lateral hecho de un tubo de alúmina densa se usó como célula de electrolisis; el cátodo estaba constituido por una charco de aluminio líquido fundido, de aproximadamente 2

50 cm de profundidad, colocado sobre la parte inferior de la célula. La temperatura del baño se mantuvo y se controló mediante un horno eléctrico externo a 930 +/- 5°C. El consumo de Al₂O₃ se compensaba mediante una alimentación automática correspondiente al 65% del valor teórico. La corriente de ensayo se mantuvo constante a 10,8 A, correspondiente a una densidad de corriente promedio de 1,2 A/cm² en base a las superficies activas efectivas del ánodo de ensayo (superficie inferior + ½ superficies laterales).

El registro del voltaje de la célula durante el periodo de ensayo de 200 horas mostró un régimen estable a 4,1 +/- 0,1 voltios, excepto durante un corto periodo de pérdida de temperatura debido a la adición de nuevos polvos para el ajuste químico del baño.

- 5 Después de 200 horas, el ánodo se retiró de la célula para examinarlo. El ánodo estaba cubierto con una escama de óxido de aproximadamente 1 mm de grosor, con algunas inclusiones de baño sólidas. La escama de óxido era bastante áspera con nódulos dispersos de 2 - 4 mm de diámetro, pero no se observó ninguna grieta ni defecto.

Ejemplo 5: (Ejemplo comparativo)

- 10 Una muestra de ánodo de 20 mm de diámetro y 20 mm de longitud se preparó a partir de una barra de aleación que tenía una composición nominal del 65% en peso de Ni; el 24,5% en peso de Fe; el 10% en peso de Cu; el 1,5% en peso de (Mn + Si). La muestra se sometió a granallado con arena y se pre-oxidó como en el ejemplo 2.

La muestra pre-oxidada se usó como ánodo inerte que desprende oxígeno en célula de reducción de aluminio como se ha descrito en el ejemplo 4. La corriente de ensayo se mantuvo constante a 9,0 A, correspondiente a una densidad de corriente promedio de 1,0 A/cm² en base a las superficies activas efectivas del ánodo de ensayo (superficie inferior + ½ superficies laterales).

- 15 El registro de voltaje de la célula durante el periodo de ensayo de 200 horas mostraba intervalos relativamente estables a 4,0 +/- 0,1 voltios; sin embargo se observaron cortos regímenes de oscilación del voltaje de la célula periódicos de 6 a 24 horas después de 15, 55 y 90 horas etc. La amplitud de las oscilaciones de voltaje estaba entre 4 y 8 voltios, con una frecuencia de 2 a 4 minutos.

- 20 Se supone que la oscilación de voltaje de la célula corresponde al ciclo de carga-descarga de diodos semiconductores de uniones n-p, debido a la formación la fase de semiconductor n CuO que resulta de la difusión de Cu y 25 la alta actividad de oxígeno generada a alta densidad de corriente (véase la figura 1).

REIVINDICACIONES

1. Ánodo metálico que desprende oxígeno para la extracción electrolítica de aluminio mediante la descomposición de alúmina disuelta en un electrolito fundido que contiene fluoruro, que comprende una aleación constituida esencialmente por níquel, hierro, manganeso, opcionalmente cobre y silicio, caracterizada por la siguiente composición y proporciones relativas:

Níquel (Ni)	62-68% en peso
Hierro (Fe)	24-28% en peso
Manganeso (Mn)	6-10% en peso
Cobre (Cu)	0-0,9% en peso
Silicio (Si)	0,3-0,7% en peso,
- 5 y posiblemente otros oligoelementos en una cantidad total de hasta el 0,5% en peso de, en el que:
 - la proporción en peso de Ni/Fe está en el intervalo de 2,1 a 2,89, preferiblemente de 2,3 a 2,6,
 - la proporción en peso de Ni/(Ni + Cu) es mayor de 0,98,
 - la proporción en peso de Cu/Ni es menor de 0,01,
 - y la proporción en peso de Mn/Ni es de 0,09 a 0,15.
- 10 2. Ánodo de la reivindicación 1, en el que la aleación está compuesta por

Níquel (Ni)	64-66% en peso
Hierro (Fe)	25-27% en peso
Manganeso (Mn)	7-9% en peso
Cobre (Cu)	0-0,7% en peso
Silicio (Si)	0,4-0,6% en peso.
- 15 3. Ánodo de la reivindicación 2, en el que la aleación está compuesta por aproximadamente

Níquel (Ni)	65% en peso
Hierro (Fe)	26,5% en peso
Manganeso (Mn)	7,5% en peso
Cobre (Cu)	0,5% en peso
Silicio (Si)	0,5% en peso.
- 20 4. Ánodo de cualquier reivindicación anterior, en el que la superficie de la aleación tiene una capa de óxido que comprende una solución sólida de óxidos de níquel y manganeso (Ni,Mn)Ox.
- 25 5. Ánodo de cualquier reivindicación anterior, en el que la superficie de la aleación tiene una capa de óxido que comprende ferrita de níquel.
- 30 6. Ánodo de cualquier reivindicación anterior, en el que la aleación, opcionalmente con una superficie pre-oxidada, está recubierta con un recubrimiento externo que comprende óxido de cobalto CoO.
- 35 7. Célula de extracción electrolítica de aluminio que comprende al menos un ánodo, de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, sumergible en un electrolito fundido que contiene fluoruro contenido en la célula.
- 40 8. Célula de la reivindicación 7, en la que el electrolito fundido está a una temperatura de 870-970°C, en particular de 910-950°C.
9. Método de producción de aluminio en una célula de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, que comprende hacer pasar una corriente de electrolisis entre el ánodo y un cátodo sumergido en el electrolito fundido que contiene fluoruro para desprender oxígeno en la superficie del ánodo y reducir aluminio en el cátodo.
10. Método de la reivindicación 9, en el que la corriente se hace pasar a una densidad de corriente en el ánodo de al menos 1 A/cm², en particular al menos 1,1 o al menos 1,2 A/cm².

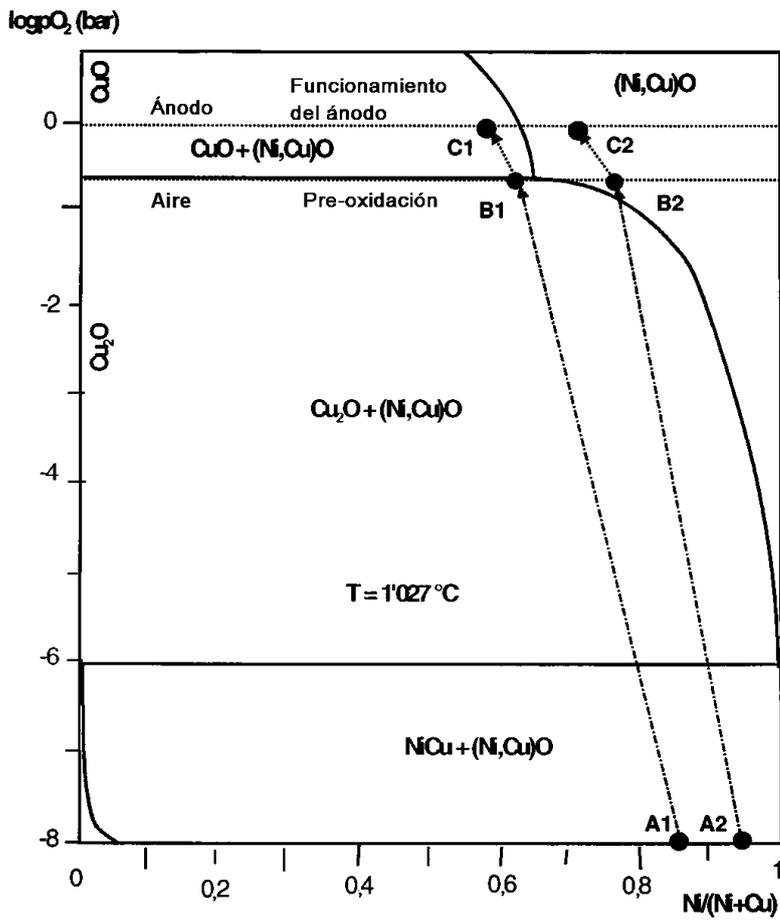


FIG. 1

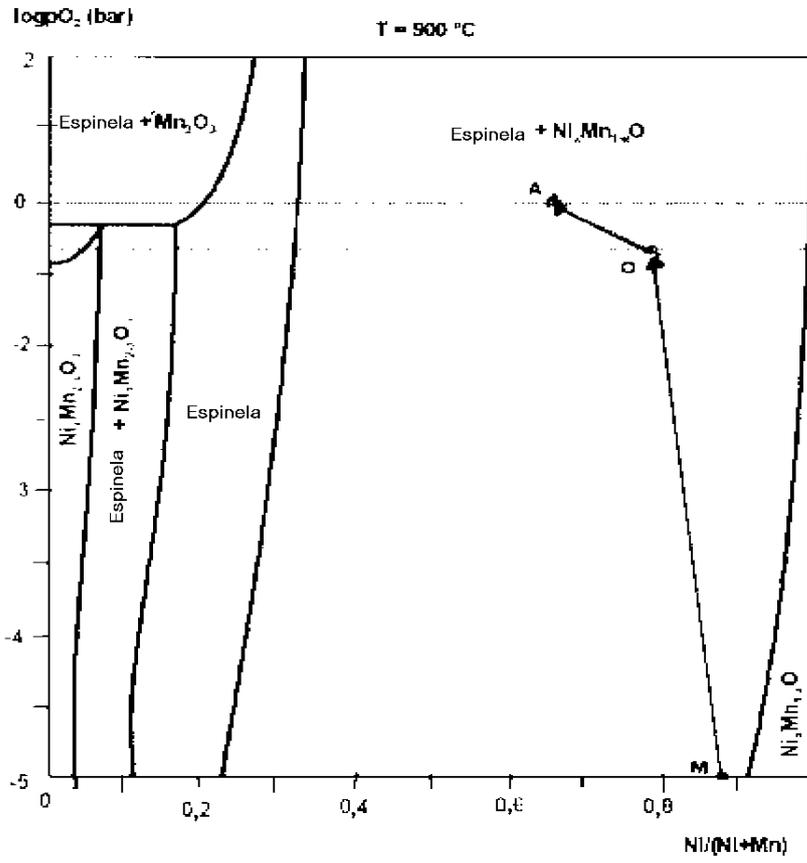
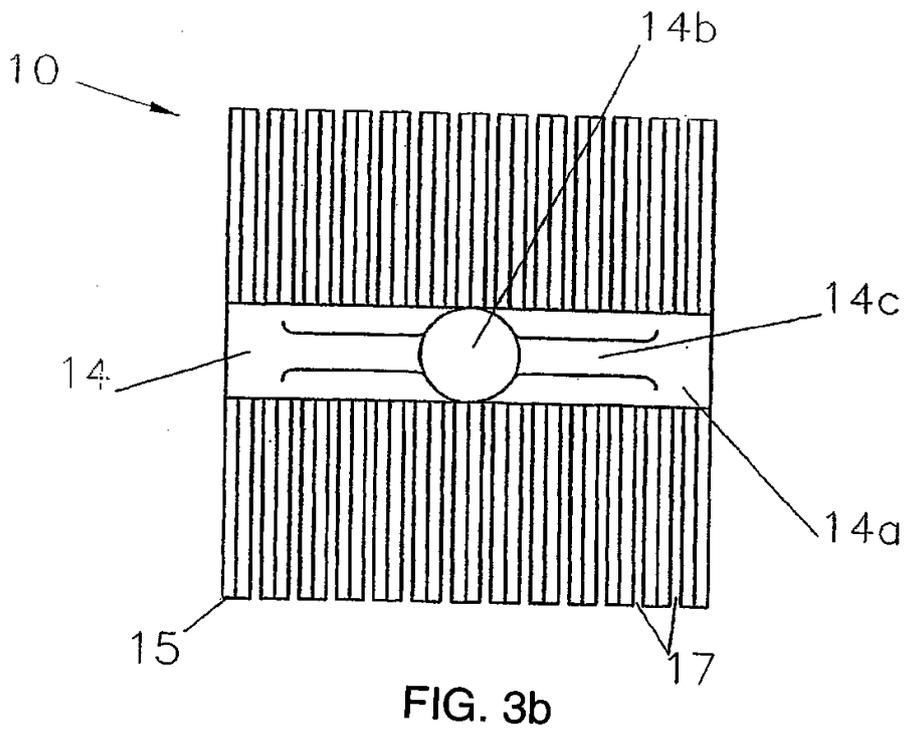
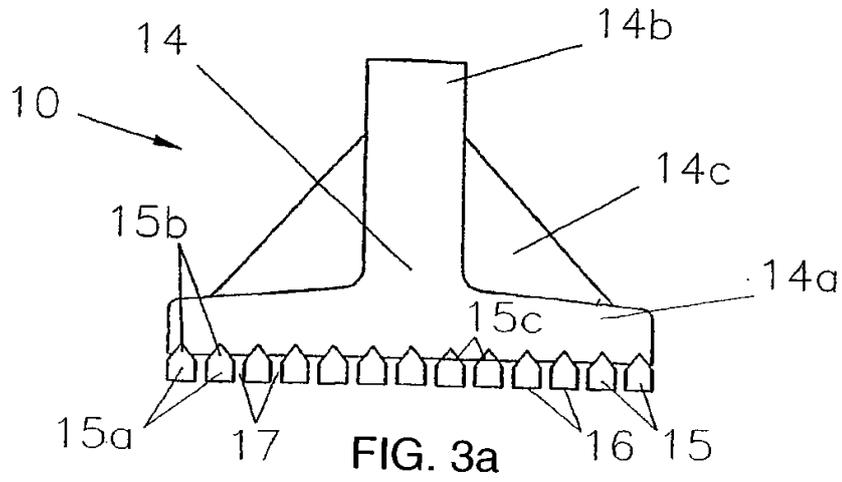


FIG. 2



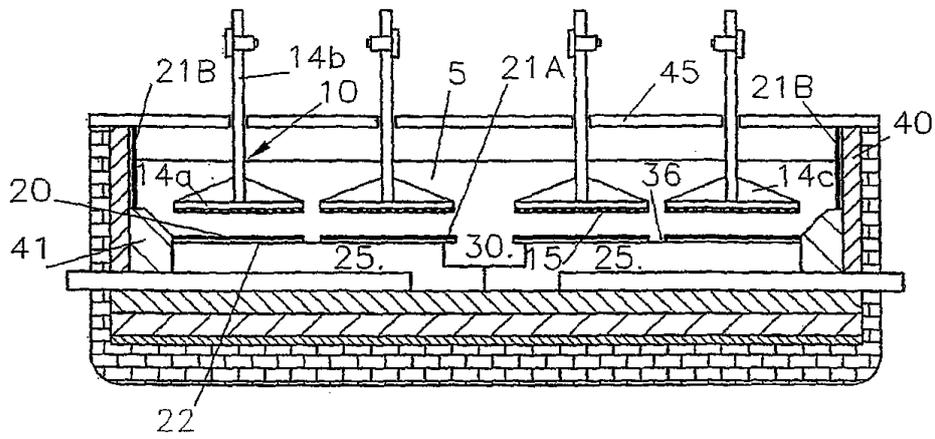


FIG. 4a

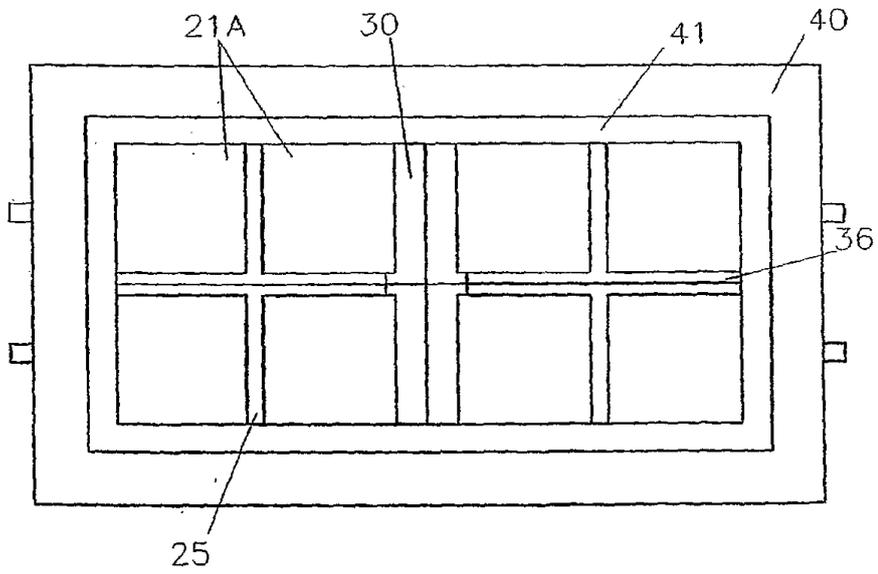


FIG. 4b