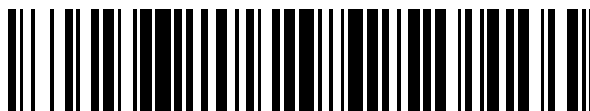


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 864**

51 Int. Cl.:

H01M 6/00 (2006.01)

C25C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2003** **E 13183888 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2688130**

54 Título: **Ensamblaje de ánodo inerte**

30 Prioridad:

25.11.2002 US 428818 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.11.2017

73 Titular/es:

ALCOA INC. (100.0%)
Alcoa Corporate Center 201 Isabella Street
Pittsburgh, PA 15212-5858, US

72 Inventor/es:

D'ASTOLFO, LEROY E. y
BATES, CALVIN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 644 864 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

Ensamblaje de ánodo inerte.

5 Referencia cruzada a una solicitud relacionada

La presente solicitud es una solicitud de continuación en parte del documento de Estados Unidos n.º de serie 10/056.915, presentada el 25 de enero de 2002. Se reivindica la prioridad bajo el artículo 35 U.S.C. 119 (e) basado en la Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 60/428.818 presentada el 25 de noviembre de 2002.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a estructuras y métodos para proteger ánodos inertes y otros electrodos y materiales de soporte de electrodos contra la degradación por un baño electrolítico fundido a base de criolita, y de HF/O₂ y otros gases generados en una celda electrolítica. La presente invención también mejora la producción de metal, tal como la producción de aluminio, limitando la contaminación del baño y del metal y reduciendo el choque térmico durante el precalentamiento inicial y la colocación de ánodos en células electrolíticas.

20 Antecedentes de la invención

El aluminio se produce convencionalmente por la electrólisis de alúmina disuelta en electrolitos fundidos a base de criolita a temperaturas entre aproximadamente 850 °C y 1000 °C; el proceso se conoce como el proceso Hall-Heroult. Este proceso se conoce bien y se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva de patente n.º 5.279.715 (La Camera et al.) Una celda de reducción Hall-Heroult comprende típicamente una envoltura de acero que tiene un recubrimiento aislante de material refractario, que a su vez tiene un revestimiento de carbono que hace contacto con los constituyentes fundidos. El electrolito se basa en criolita fundida (Na₃AlF₆) que puede contener una diversidad de aditivos tales como LiF, CaF₂, MgF₂ o AlF₃, y contiene alúmina de alta pureza disuelta (Al₂O₃). El revestimiento de carbono tiene una vida útil de tres a ocho años, o incluso menos en condiciones adversas. El deterioro del fondo del cátodo se debe a la erosión y la penetración de electrolito y el aluminio líquido, así como a la intercalación de sodio, lo que provoca hinchamiento y deformación de los bloques de carbono del cátodo. Además, la penetración de las especies de sodio, otras sustancias contenidas en la criolita, o el aire conduce a la formación de compuestos tóxicos que incluyen cianuros. Los ánodos están al menos parcialmente sumergidos en el baño y están sujetos a las mismas condiciones.

El proceso de Hall, aunque comercial hoy en día, tiene ciertas limitaciones, tales como la exigencia de que el proceso funcione a temperaturas relativamente altas, típicamente aproximadamente de 970 °C a 1000 °C. Las elevadas temperaturas de las celdas son necesarias para conseguir una alta solubilidad de alúmina. A estas temperaturas, el electrolito y el aluminio fundido reaccionan progresivamente con la mayoría de los materiales cerámicos o de carbono, creando problemas de erosión del electrodo, que pueden causar contaminación celular y contención de metales y electrolitos. Por lo tanto, se piensa generalmente que los constituyentes electrolíticos son adversos al resto de la celda.

Las células de reducción electrolítica se deben calentar desde la temperatura ambiente a aproximadamente la temperatura de funcionamiento deseada de 1000 °C antes de que se puedan iniciar las producciones de metal. El calentamiento debe hacerse gradual y uniformemente para evitar un choque térmico a los componentes de la celda lo que a su vez puede causar rotura o desprendimiento. La operación de calentamiento minimiza el choque térmico en el revestimiento, los electrodos y otros ensamblajes estructurales unidos tras la introducción del electrolito y el metal fundido a la célula. Los ánodos de carbono de la técnica anterior pueden colocarse en el electrolito a temperatura ambiente, y calentarse por la energía de la célula a temperaturas operativas, momento en el que se alcanzará la corriente nominal del ánodo.

Los ánodos inertes cerámicos más nuevos tienen vidas mucho más largas, pero tanto los ánodos como sus soportes son propensos a choque térmico y, por lo tanto, generalmente necesitan ser precalentados en un horno o similar fuera de la celda electrolítica antes de su inserción en el electrolito caliente. El choque térmico/agrietamiento puede ocurrir tanto durante el movimiento de los ánodos en posición como durante su colocación en la sal fundida. El choque térmico se refiere al gradiente térmico (positivo o negativo) a través del ánodo que se produce durante el movimiento desde el horno de precalentamiento a la celda, y también tras la inserción de los ánodos en la sal fundida. Un gradiente térmico tan bajo como de 50 °C puede causar agrietamiento.

Se han realizado diversos intentos para introducir diversas partículas en el ánodo inerte o para cubrirlas con diversos materiales protectores, pero es prácticamente imposible evitar cierta disolución y, eventualmente, tales intentos conducen a una cierta cantidad de contaminación del baño y el aluminio que

se produce. En un intento de proteger los electrodos en una celda de electrólisis de un choque térmico durante el arranque, la memoria descriptiva de patente de Estados Unidos n.º 4.265.717 (Wiltzius), indicó la protección de cátodos cilíndricos huecos de TiB_2 insertando bujías de aleación de aluminio en la cavidad catódica y protegiendo además el cátodo con una camisa metálica de dispersión térmica que tiene una capa interior aislante de calor que entra en contacto con el TiB_2 . Aquí, la capa de aislamiento térmico se fabricó de caolín-arcilla china fibrosa expandida ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), que se disolverá posteriormente en el electrolito fundido, introduciendo Si. Una masa de reparación refractaria se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 5.928.717 (Cherico et al.). Aquí, se utiliza una mezcla en polvo de alúmina, combustible metálico tal como magnesio, circonio, cromo y aluminio más aditivo seleccionado de entre fluoruro de aluminio, sulfato de bario, óxido de cerio o fluoruro de calcio con una corriente de oxígeno, bajo presión, para contactar y curar estructuras cristalinas no uniformes y similares en la superficie del refractario usado. Sin embargo, esto se refiere principalmente a la reparación y a los refractarios ya presentes que se han puesto en contacto con aluminio fundido o vidrio fundido.

En el diseño de ánodos inertes para la producción de aluminio u otros metales, se puede montar una matriz o ensamblaje de ánodos inertes no revestidos sobre una tapa aislante refractaria moldeada por debajo de una placa metálica, a través de la cual se proporciona una trayectoria eléctrica continua desde la celda. En esta disposición, mostrada en la figura 3 de las memorias descriptivas de patente de Estados Unidos n.º 6.551.489 B2 y 6.558.526 B2 (ambas de D'Astolfo Jr. et al.), es necesario proporcionar la protección de la placa metálica y el refractario fundido. El problema, sin embargo, es que la mayoría de los materiales refractarios no son capaces de soportar el choque térmico severo y los gradientes encontrados durante las operaciones de precalentamiento sin agrietamiento o resistir una cierta cantidad de disolución durante el funcionamiento de la celda. Este diseño es costoso y requiere una gran cantidad de montaje.

Las células de electrólisis de aluminio han empleado históricamente ánodos de carbono a escala comercial. El consumo de energía y el coste de la fundición de aluminio pueden reducirse significativamente con el uso de ánodos inertes, no consumibles y dimensionalmente estables. El uso de ánodos inertes en lugar de ánodos de carbono tradicionales permite utilizar un diseño de celdas altamente productivo, reduciendo así los costes de capital. También se obtienen beneficios ambientales significativos porque los ánodos inertes no producen esencialmente emisiones de CO_2 ni CF_4 .

Los ánodos inertes pueden estar fabricados de, por ejemplo, un "cermet" cerámico metálico cerámico o un material que contiene metal. Algunos ejemplos de composiciones cerámicas de ánodo inerte se proporcionan en las memorias descriptivas de patente de Estados Unidos n.º 6.126.799; 6.217.739 B1; 6.372.119 B1; y 6.423.195 B1 (todas de Ray et al., respectivamente), incorporadas en el presente documento por referencia. Estos ánodos comprenden una fase cerámica y pueden comprender también una fase metálica. Están esencialmente libres de huecos y mientras muestran una baja solubilidad y buena estabilidad dimensional, todavía hay cierta corrosión en los baños de celdas Hall a 1000 °C.

Además de los problemas de choque térmico de electrodos y el soporte de electrodos y otros problemas de erosión y contaminación celular, se necesita un diseño general mejorado, simplificado y más rentable del electrodo/soporte de electrodo.

Resumen de la invención

Uno de los objetos principales de esta invención es proteger electrodos de ánodo de cermet inertes y ensamblajes unidos de choque térmico y reactivos químicos. Otro objeto principal de la invención es proporcionar un ensamblaje de electrodos simplificado que contenga un mínimo de materiales, piezas y contaminantes. Estos y otros objetos se realizan proporcionando un aparato de electrólisis que comprende una pluralidad de ánodos, teniendo cada ánodo una porción inferior sumergida en un baño electrolítico fundido, en el que un material sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina y criolita, y mezclas de los mismos, junto con una menor cantidad eficaz, de aproximadamente el 5 % en peso al 25 % en peso de aglutinante cementoso, entrando en contacto y circunscribiendo dicho material sólido al menos una porción superior de al menos uno de dichos ánodos. El material sólido se puede aplicar por moldeo/colado, inmersión, pulverización o similares, y se puede hacer que tras la disolución en o muy pocas impurezas se introduzcan en el baño fundido.

La invención también proporciona un aparato de electrólisis que comprende un sistema de ánodo inerte que comprende al menos un ánodo inerte que tiene una parte inferior en contacto con un baño de sal fundida, en el que al menos una parte superior del ánodo inerte contacta y está circunscrita por un material sólido sujeto al ataque de gases del baño, en el que el material sólido se selecciona del grupo que consiste en cemento de alúmina y criolita-alúmina, los cuales se disolverán en presencia del baño de sales fundidas. El material de cemento de alúmina es preferiblemente Al_2O_3 al menos un 92 % puro, aislante y muy ventajosamente, altamente resistente a la temperatura. El material de alúmina-criolita es preferiblemente de aproximadamente el 40 % en peso al 80 % en peso de criolita, al menos el 2 % en peso de alúmina y del 5 % en peso al 25 % en peso de un material cementoso resistente a alta temperatura. Por "criolita" se refiere a fluoruro de aluminio y sodio que puede contener diversos elementos

alcalinos y alcalinotérreos, tales como calcio, magnesio, potasio, litio y berilio en diversas relaciones, así como la fórmula específica Na_3AlF_6 . La alúmina también se puede usar como componente principal del 5 % en peso al 15 % en peso de material cementoso refractario resistente al calor. La estructura de alúmina-cemento puede formularse ventajosamente del 50 % en volumen al 95 % en volumen de densidad (es decir, que tiene del 5 % en volumen al 50 % en volumen de porosidad) permitiendo que las inclusiones de aire proporcionen ventajas de un precalentamiento de más de 1000 °C antes de la inserción en el baño. La alúmina también puede contener hasta el 15 % en peso de otros óxidos, tales como, por ejemplo, CaO_2 ; SiO_2 y otros, así como el cemento mencionado anteriormente.

10 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de un ejemplo de un sistema de ánodo con una pluralidad de ánodos;

15 La figura 2, que ilustra mejor la invención, es una vista en planta, parcialmente en sección, de un sistema anódico con una pluralidad de ánodos utilizados por ejemplo en el procesamiento de aluminio, donde los ánodos están unidos y circunscritos por un bloque sólido que comprende criolita y/o alúmina;

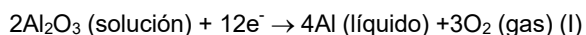
20 la figura 3 es una vista en planta, parcialmente en sección, similar a la figura 2, pero con una aplicación de pulverización o de inmersión para proporcionar material que circunscriba también toda la porción de los ánodos, pero no en forma de bloque; y

25 la figura 4 es una vista en planta, parcialmente en secciones, del sistema de las figuras 2 y 3 después de un contacto sustancial con un baño de sales fundidas, que muestra una disolución parcial del bloque sólido circunscrito.

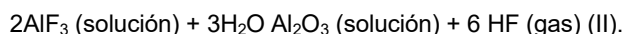
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

30 Con referencia ahora a la figura 1, se muestra una celda electrolítica que comprende un sistema de ánodo inerte 10 en un aparato de electrólisis, utilizado, por ejemplo, para producir aluminio, y comprende una estructura superior y una pluralidad de ánodos inertes 14 y 14'. La estructura superior puede incluir un refractario 12 al cual los ánodos inertes están unidos a través de una placa 18. El material refractario puede ser una estructura plana o, por ejemplo, la estructura de tipo caja hueca mostrada, llena de aislamiento 28. Los pernos metálicos 16 pueden anclar los ánodos inertes al refractario 12 y a una placa de metal superior, usualmente de acero 18 anclada al refractario 12 mediante anclajes metálicos 20 o similares. Todo el sistema de ánodo inerte 12, 18 y 28 está unido a un soporte de metal masivo 22. El sistema de ánodo inerte puede ser bastante grande, siendo la longitud 30 del refractario de aproximadamente 1 a 2 m (3 pies a 6 pies), y siendo el espesor de pared 31 de aproximadamente 2 cm a 10 cm. El refractario 12 tiene un lado externo o exterior 24 como se muestra, y puede tener un lado interior 26. El interior del refractario 12 puede llenarse con capas de placas cerámicas de baja densidad 28, como se muestra, o una estera aislante hecha de fibras cerámicas, u otros materiales, o se deja hueco. Como puede verse, este tipo de sistema es bastante complicado en la construcción.

45 Los gases 32 del baño de sales fundidas 34 y el ánodo 14, 14' son muy agresivos incluso para el acero inoxidable, especialmente varios gases en combinación. Los gases mostrados como círculos (burbujas) 32 del baño o los ánodos 14' (sólo el gas de los dos ánodos externos se muestran por motivos de simplicidad) pasan por encima del baño 34 como las flechas de flujo de gas 36. El baño de sales fundidas 34 usualmente utilizado en el proceso de Hall para producir aluminio se basa en criolita fundida (como NaF más AlF_3), a una relación en peso de baño de NaF con respecto a AlF_3 en un intervalo de aproximadamente 1,0:1 a 1,6:1 y a una temperatura usualmente de aproximadamente 850 °C a 1050 °C, preferiblemente de 950 °C a 975 °C. Adicionalmente, pueden añadirse aditivos para el baño para diversos propósitos. Los ánodos inertes no están totalmente sumergidos en el baño fundido, normalmente el borde superior del ánodo está por encima del baño a una distancia 38, usualmente de aproximadamente 5 cm a 30 cm, denominada espacio de gas o vapor. Los gases 32 más comúnmente generados incluyen HF, AlF_3 , O_2 y NaAlF_4 . Una combinación de HF y O_2 es particularmente corrosiva para metales y cerámicas, especialmente a temperaturas de aproximadamente 400 °C. El oxígeno se genera en los ánodos de acuerdo con la reacción:



60 y HF se genera a partir del baño de acuerdo con la reacción (II):



65 La fuente de agua es el agua ligada químicamente intrínseca a la alúmina de calidad de fusión alimentada a la celda de fusión. La temperatura del refractario 12 en los puntos 13 donde podría haber contacto de HF y O_2 es de aproximadamente 700 °C a 1000 °C dependiendo de la distancia desde la criolita fundida.

Con referencia ahora a la figura 2, una realización del sistema de ánodo inerte más sencillo y preferido 10 de esta invención se muestra montada y, en el caso mostrado, moldeado, antes del contacto con el electrolito fundido. Como puede verse, el sistema 10 también contiene una pluralidad de ánodos inertes 14 y 14', y un material de soporte circunscrito 12'. Una placa metálica fijada 18 está asegurada por una serie de anclajes 20 todos retenidos por el soporte metálico masivo 22. Aquí, se utiliza un ánodo drásticamente diferente que circunscribe la estructura sólida 12', hasta ahora no considerada, que pone en contacto los ánodos 14 y 14' en los puntos 40 y 42 cuando la estructura sólida 12' se moldea en primer lugar, antes de su inserción en un aparato de electrólisis. La comparación con la figura 1 muestra la simplicidad de este nuevo sistema.

La figura 3 muestra, básicamente, el mismo diseño y el mismo resultado de circunscripción, como la figura 2, pero la aplicación de la estructura sólida 12 mediante un medio de inmersión o pulverización donde la estructura sólida 12' se llenará completamente entre los ánodos inertes tales como 14 y 14'. Aunque no es tan uniforme como una estructura exterior, la aplicación es rentable, tiene el mismo propósito que una operación de moldeo/colado puro y uniforme mostrada en la figura 2, es más ligera y utiliza menos material.

La figura 4 muestra el sistema 10 de las figuras 2 o 3 insertado en un aparato de electrólisis, tal como se podría usar para producir aluminio, donde la criolita fundida 34 (que comprende Na_3AlF_6) pone en contacto los ánodos inertes 14 y 14' y ha disuelto una porción del material sólido reducido 12' una distancia 44 del fondo de los ánodos 14 y 14' dejando un espesor de material sólido remanente 46. El espesor restante 46 puede ser del 30 % al 80 %, preferiblemente del 40 % al 70 % del espesor de la estructura sólida original 48, mostrado en las figuras 2 y 3. La figura 4 muestra un espesor de estructura sólida restante del 50 %, aunque para el revestimiento sumergido o pulverizado la superficie será un poco más rugosa que la mostrada y puede requerirse de 3 a posiblemente 5 o más repeticiones para obtener la forma de tipo de bloque deseada. Un espesor de la estructura sólida restante de menos del 30 % debilitará todo el sistema de ánodo inerte 10 y perjudicará el efecto aislante del material sólido 12'. Un espesor de estructura sólida restante mayor de aproximadamente el 80 % no proporcionará suficiente superficie de ánodo para permitir que la célula funcione correctamente. Sobre un cierto espacio de vapor 38, la criolita 34 del baño se condensará y se solidificará en el fondo de la estructura sólida 12', en una operación de estado estacionario, añadiendo una estructura sólida adicional como se muestra por las líneas de puntos.

En esta invención, la losa refractaria entera, los tableros aislantes, los revestimientos/recubrimientos protectores de ánodo inerte externo, todos los cuales disueltos hasta cierto punto en el baño fundido que causa impurezas, se reemplazan con un bloque de alúmina, preferiblemente del 95 % en peso al 99 % en peso puro, o un material de baño + alúmina, ambos que contienen un cemento aglutinante, para proporcionar la estructura sólida 12' mostrada en las figuras 2 y 3. Si la alúmina circundante o el soporte de baño + alúmina 12' se disuelve en el baño de criolita fundido 34, no se ve dañada y no se añaden más del 0,5 % en peso de impurezas basadas en el peso del baño fundido, o preferiblemente no se añade ninguna impureza al baño fundido. Esto también simplifica drásticamente la estructura de todo el sistema 10, con ahorros considerables de tiempo y costes. También hace que la alineación del ánodo sea mucho menos crítica en el proceso de ensamblaje. Este material de bloque sólido 12' inicialmente encierra totalmente los ánodos 14, 14' y los pernos 16, y está suspendido por los ganchos 50 de la placa de acero 18. El contenido de alúmina del bloque se ajusta para permitir que el ensamblaje resista temperaturas de precalentamiento. Además, en el material de criolita + alúmina, la proporción en peso del baño ($\text{NaF} + \text{AlF}_3$) es preferiblemente de aproximadamente 1,2 a 1,6 para soportar las temperaturas de precalentamiento. Cuando se ajusta el ánodo, parte del material sólido 12' se disuelve en el baño, exponiendo la parte inferior del ánodo a electrólisis, mientras que la parte superior permanece sólida, como una corteza natural, para proporcionar aislamiento y protección contra humos. Esta corteza crecerá y se reducirá a medida que el ánodo se eleva y baja, proporcionando protección y aislamiento continuos. Cuando el sistema 10 está ajustado en el baño fundido 34, como se muestra en la figura 4, proporciona automáticamente los únicos dos materiales que se deben añadir al baño: alúmina y más baño para llenar los huecos entre los ánodos 14 y 14'. Normalmente, el aluminio comercial puede tener un máximo de aproximadamente el 0,3 al 0,65 % de impurezas; donde el intervalo permisible de cada impureza es de aproximadamente el 0,1 % al 0,6 % de Fe; del 0 % al 0,05 % de Cu; del 0 % al 0,05 % de Zn; del 0 % al 0,05 % de Ni; y del 0 % al 0,35 % de Si. El uso de alúmina, Al_2O_3 o el soporte de baño + alúmina, más, en ambos casos, cualquier material de cemento a base de alúmina asociado, permitirá la producción de aluminio de calidad comercial.

Se analizará ahora la composición de material más complicada que contiene la estructura sólida de baño + alúmina 12'. La estructura sólida de baño + alúmina maleable 12' normalmente comprende de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 55 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de polvo de fluoruro de aluminio y sodio; de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso de polvo de óxido de aluminio

(Al_2O_3). Los materiales normalmente contienen una cantidad efectiva menor de aglutinante, usualmente de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso; preferiblemente de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso de un material cementoso, preferiblemente un material cementoso refractario a base de alúmina/cemento, que contiene
 5 preferiblemente de aproximadamente el 65 % en peso al 85 % en peso de alúmina (Al_2O_3) y del 15 % al 30 % en peso de CaO . Este material de cemento es un material resistente a alta temperatura capaz de resistir temperaturas de 800 °C a 1200 °C sin degradación. Además de la alúmina, los componentes usuales pueden incluir, por ejemplo, CaO , SiO_2 , Na_2O y Fe_2O_3 . La estructura 12' también puede contener menores cantidades de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (criolita natural). Se añade agua a la mezcla en polvo para hacer una
 10 suspensión y luego se añade aproximadamente el 10 % en peso basado en toda la mezcla en polvo del material de cemento a base de alúmina para unir el material de baño + alúmina juntos. Este material de baño + suspensión de cemento se vierte entonces en un molde que contiene los ánodos inertes 14, 14' y los ganchos 50, seguido de horneado a aproximadamente 125 °C a 175 °C durante 10 horas a 15 horas para eliminar la humedad. Esto proporciona una estructura menos porosa, menos resistente a la
 15 temperatura que la estructura de alúmina + cemento purificada, pero todavía se prefiere como químicamente más similar al electrolito.

El material de alúmina se puede moldear, colar, sumergir o pulverizar. Es Al_2O_3 esencialmente puro en solitario o mezclado con un aglutinante cementoso adecuado a base de alúmina, con aproximadamente el
 20 5 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso de material cementoso resistente al calor, a alta temperatura (capaz de resistir temperaturas de aproximadamente 800 °C a 1200 °C sin degradación).

Ejemplos

25 Se proporcionó un sistema de ánodo con un material sólido circunscrito que contenía una mezcla de criolita, cemento de aluminato de calcio y dispersante como se describe a continuación.

Se mezclaron aproximadamente 5.400 gramos de cemento de aluminato cálcico de 0,05-1,0 milímetro/grog, con aproximadamente 600 gramos de aluminato de calcio, 100 gramos de Methocel
 30 (dispersante), 100 gramos de un agente humectante de arcilla de bentonita, y 1200 gramos de criolita en baño Hall de -200 que tiene una relación de 0,90 a 1,50 (% de fluoruro de sodio con respecto al % de fluoruro de aluminio) y luego se mezcla con 1000 gramos a 7000 gramos de agua (en promedio, 3888 gramos).

35 Todos los ingredientes sólidos se mezclaron, en un recipiente de acero inoxidable, durante 2 a 5 minutos sobre una base seca a bajas velocidades. El agua se añadió lentamente a los polvos mezclados. El proceso de mezcla se detuvo periódicamente para asegurar que todos los ingredientes estaban húmedos y uniformemente dispersos o no se asentaron en el fondo del recipiente de mezcla.

40 La mezcla de base acuosa se transfirió entonces a un recipiente, para permitir que los ánodos se viertan por inmersión con una capa de espesor de hasta 1/2 pulgadas (1,27 cm) de la mezcla. En el proceso de revestimiento por inmersión, los ánodos se bajaron lentamente en el recubrimiento refractario de la mezcla hasta sumergirse completamente. El revestimiento se dejó equilibrar (es decir, incluso en el área que estaba en contacto inmediato con los ánodos). Los ánodos se retiraron entonces a una velocidad de
 45 aproximadamente 12,5 cm/minuto para permitir que al menos una capa de 0,6 cm de espesor del refractario de bloque de baño se adhiriese a la superficie de los ánodos.

Los ánodos se suspendieron después de un dispositivo de fijación y se utilizó un secador de aire caliente para acelerar el secado del revestimiento del bloque de baño. Una vez que la superficie exterior estaba
 50 seca al tacto, los ánodos se sumergieron para la segunda y tercera capa, según se requiera, para aplicaciones de recubrimiento especificadas con la etapa de secado apropiada antes de la aplicación de la siguiente capa. Para obtener una estructura de bloques completa se requerirían varias aplicaciones más.

Los ánodos que tienen el espesor de revestimiento deseado se colocaron después en un horno de precalentamiento y se calentaron a aproximadamente 960 °C a una velocidad para evitar el agrietamiento del ánodo y del revestimiento aislante. Una vez a una temperatura deseada, los ánodos revestidos se retiraron del calentador y se transfirieron rápidamente a una celda Hall con una pérdida de menos de 10
 55 °C en la temperatura en menos de los 2 minutos necesarios para transferir los ánodos a la celda Hall.

60 Tras sumergirse en la celda Hall, el revestimiento del bloque de baño se disolvió hasta la línea de baño en menos de 5 minutos. La disolución del bloque de baño de la porción sumergida del ánodo permitió que la corriente fluyera para la producción de metal de aluminio. Es importante destacar que el aislamiento de bloque de baño disuelto fue de tal composición que no contaminó el metal o la criolita usada en la celda Hall. Esto proporcionó un soporte de ánodo compatible sencillo y económico, útil para la producción de
 65 aluminio.

Habiendo descrito las realizaciones actualmente preferidas, debe entenderse que la invención puede estar

de otra manera incorporada dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Los aspectos de la invención se describirán ahora con referencia a las siguientes cláusulas numeradas:

Cláusulas:

- 5 1. Un aparato de electrólisis que comprende una pluralidad de ánodos, teniendo cada ánodo una porción inferior sumergida en un baño electrolítico fundido, en el que un material sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina y criolita, y mezclas de los mismos, junto con una cantidad eficaz de aglutinante cementoso, entrando en contacto y circunscribiendo dicho material sólido al menos una porción superior
- 10 de al menos uno de dichos ánodos.
2. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que los ánodos son ánodos inertes.
3. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que el aparato de electrólisis es una celda electrolítica utilizada en la producción de aluminio.
- 15 4. El aparato de electrólisis de la cláusula 1 que contiene también una placa metálica superior.
5. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, donde el material sólido comprende de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de criolita, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso de alúmina y de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso de material aglutinante cementoso.
- 20 6. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que el material sólido comprende alúmina que contiene del 5 % en peso al 15 % en peso de material aglutinante cementoso.
7. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que el material sólido se disolverá a temperaturas de aproximadamente 1000 °C en presencia de un baño electrolítico fundido a base de criolita.
- 30 8. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que el material sólido se disolverá en la medida donde el espesor del material sólido restante sea del 30 % al 80 % del espesor original.
9. El aparato de electrólisis de la cláusula 1, en el que la totalidad del al menos un ánodo está circunscrito por el material sólido.
- 35 10. Un aparato de electrólisis que comprende un sistema de ánodo inerte que comprende al menos un ánodo inerte que tiene una parte inferior en contacto con un baño de sal fundida, en el que al menos una parte superior del ánodo inerte contacta y está circunscrita por un material sólido sujeto al ataque de gases del baño, en el que el material sólido se selecciona del grupo que consiste en cemento a base de alúmina y criolita-alúmina, los cuales se disolverán en presencia del baño de sales fundidas.
- 40 11. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, donde el material sólido es de aproximadamente el 40 % en peso al 80 % en peso de criolita, de aproximadamente el 2 % en peso al 25 % en peso de alúmina y del 5 % en peso al 25 % en peso de un material cementoso material.
- 45 12. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, en el que el aparato de electrólisis es una celda electrolítica adecuada para la producción de aluminio.
13. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, en el que el material sólido se disolverá en la medida en que el espesor del material sólido restante sea del 30 % al 80 % del espesor original.
- 50 14. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, en el que el material sólido se disolverá en la medida en que el espesor del material sólido restante sea del 40 % al 70 % del espesor de soporte original.
- 55 15. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, en el que el material de cemento es un cemento refractario a base de alúmina.
16. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, en el que la totalidad del al menos un ánodo inerte está circunscrito por el material sólido.
- 60 17. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, donde el material sólido se aplica por colada.
18. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, donde el material sólido se aplica por pulverización.
- 65 19. El aparato de electrólisis de la cláusula 10, donde el material sólido se aplica por inmersión.

REIVINDICACIONES

- 5 1.Un aparato de electrólisis que comprende un sistema de ánodo inerte que comprende al menos un ánodo inerte que tiene una parte inferior en contacto con un baño de sal fundida, en el que al menos una parte superior del ánodo inerte contacta y está circunscrita por un material sólido sujeto al ataque de gases del baño, en el que el material sólido se selecciona del grupo que consiste en cemento a base de alúmina y criolita-alúmina, los cuales se disolverán en presencia del baño de sales fundidas.
- 10 2.El aparato de electrólisis de la reivindicación 1, donde el material sólido es de aproximadamente el 40 % en peso al 80 % en peso de criolita, de aproximadamente el 2 % en peso al 25 % en peso de alúmina y del 5 % en peso al 25 % en peso de un material cementoso material.
- 15 3.El aparato de electrólisis de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el aparato de electrólisis es una celda electrolítica adecuada para la producción de aluminio.
- 20 4.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, en el que el material sólido se disolverá en la medida en que el espesor del material sólido restante sea del 30 % al 80 % del espesor original.
- 25 5.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, en el que el material sólido se disolverá en la medida en que el espesor del material sólido restante sea del 40 % al 70 % del espesor de soporte original.
- 30 6.El aparato de electrólisis de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de cemento es un cemento refractario a base de alúmina.
- 7.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, en el que la totalidad del al menos un ánodo inerte está circunscrito por el material sólido.
- 8.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, donde el material sólido se aplica por colada.
- 9.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, donde el material sólido se aplica por pulverización.
- 35 10.El aparato de electrólisis de cualquier reivindicación anterior, donde el material sólido se aplica por inmersión.

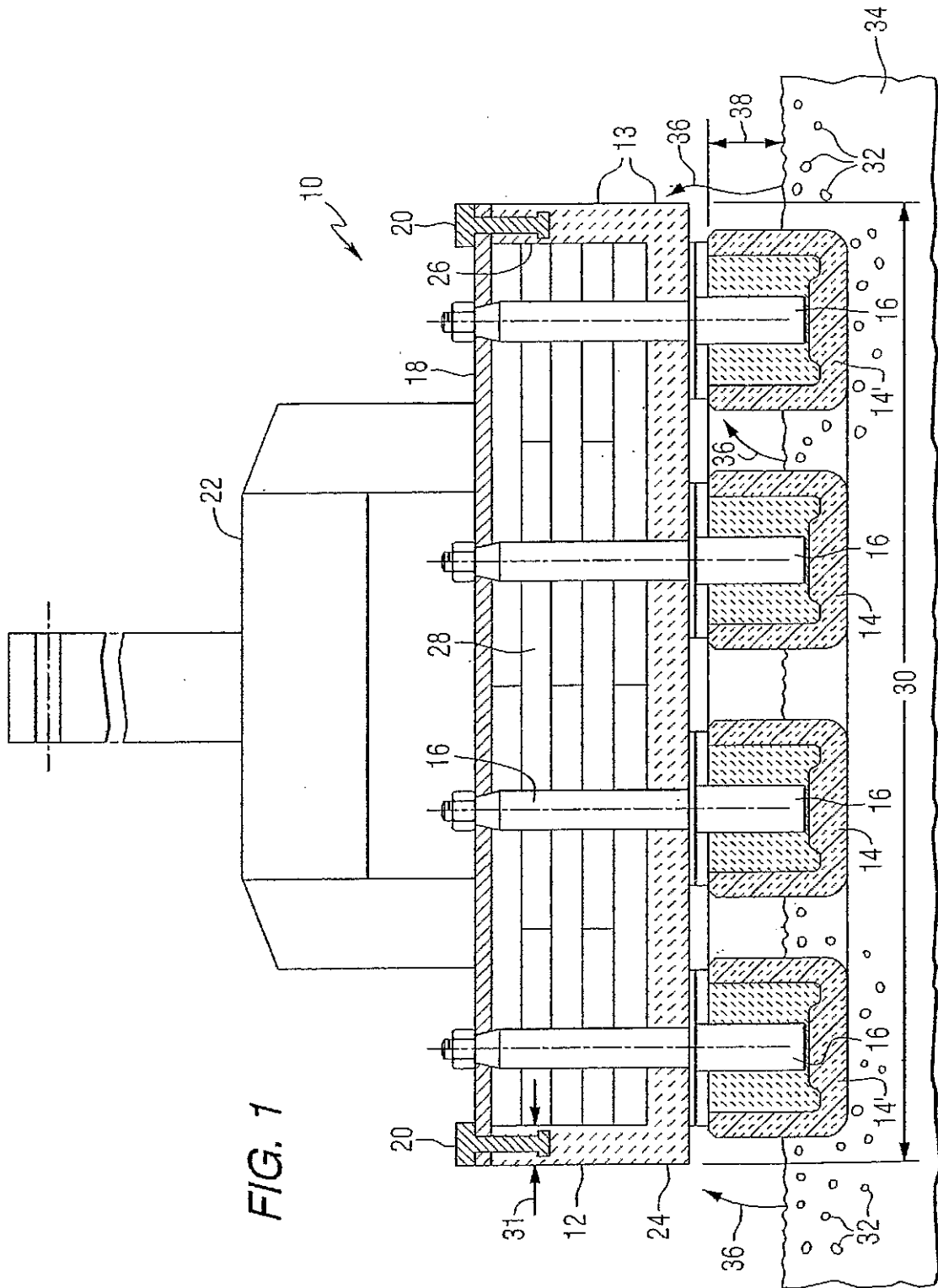


FIG. 1

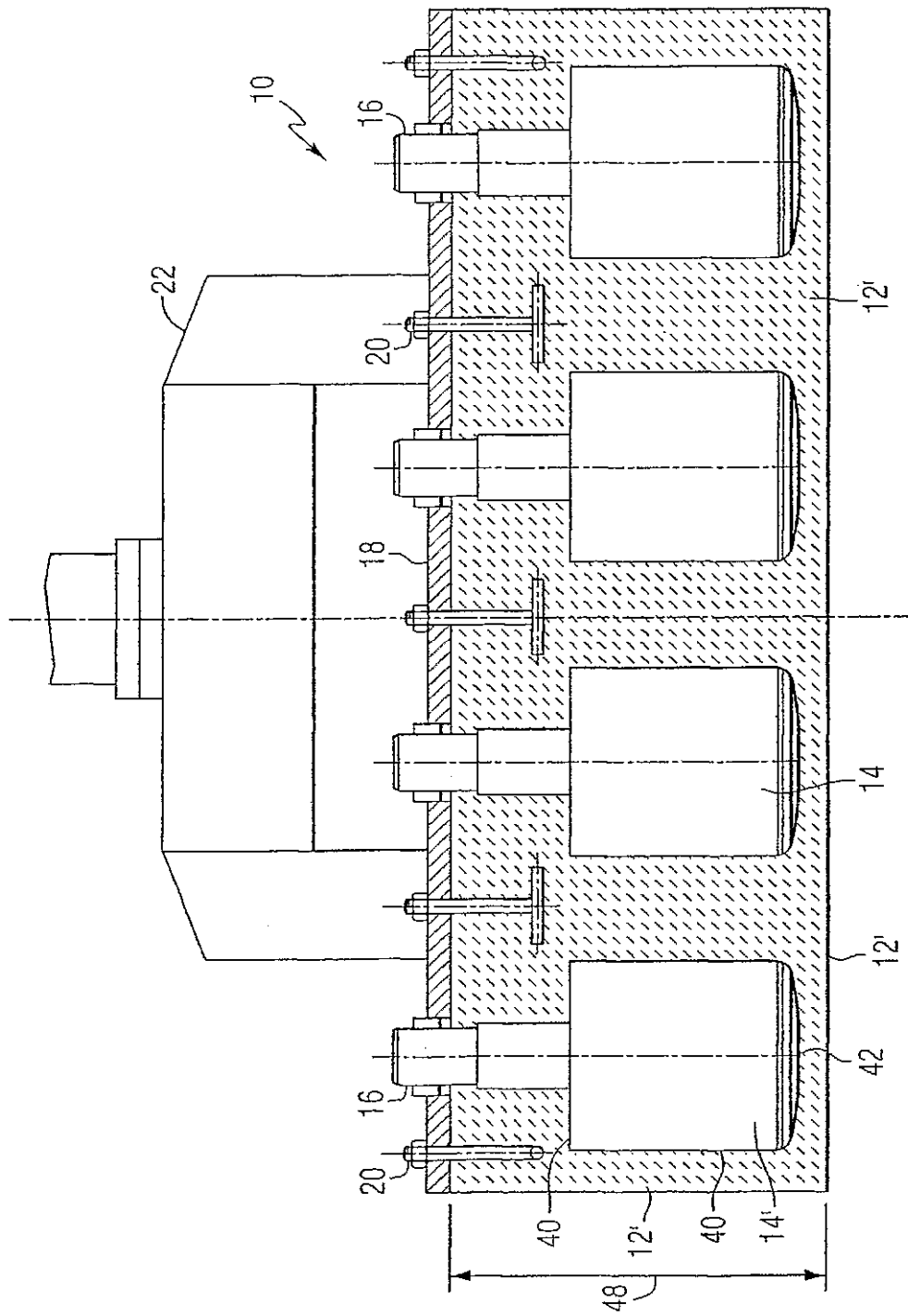


FIG. 2

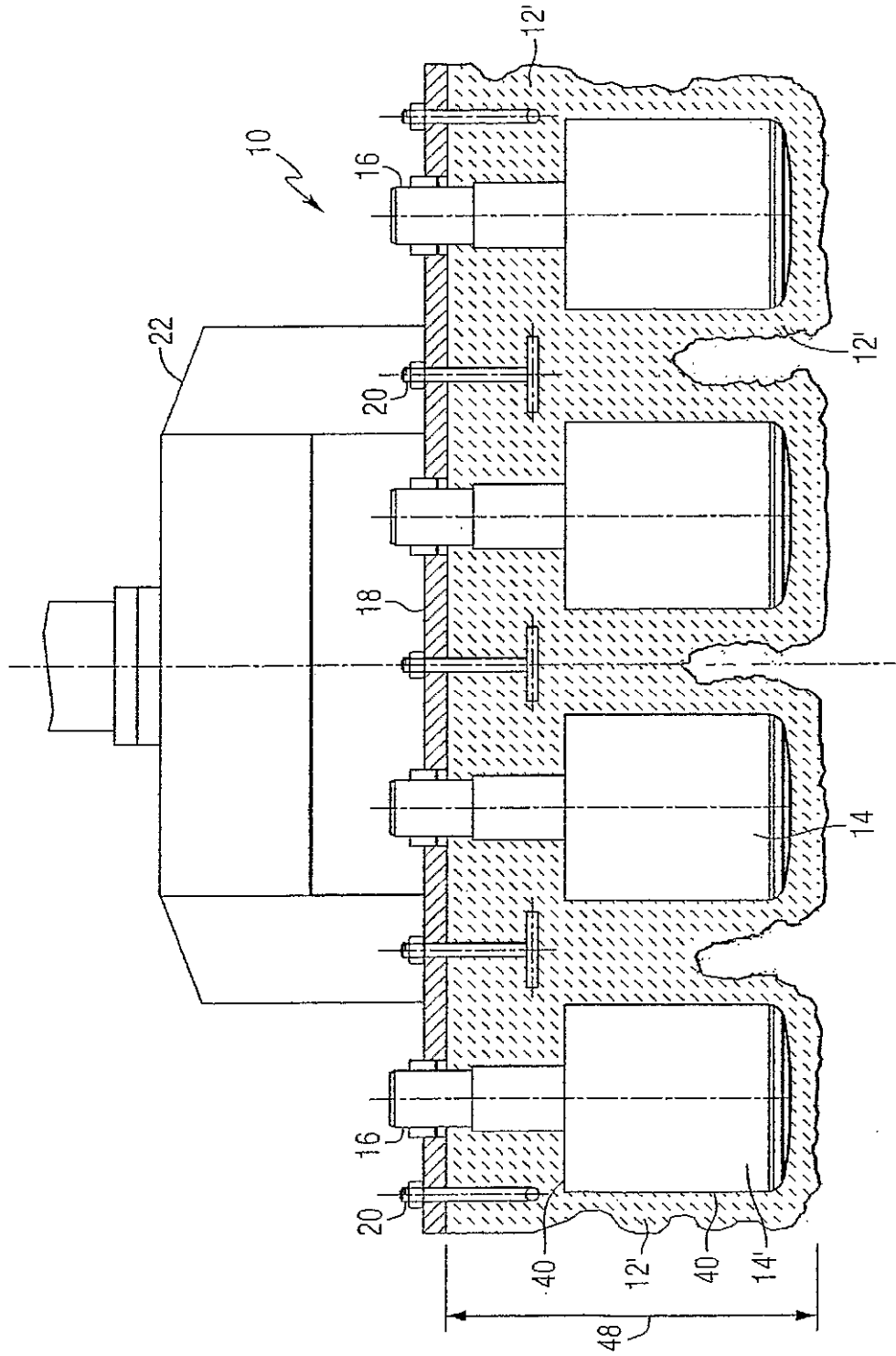


FIG. 3

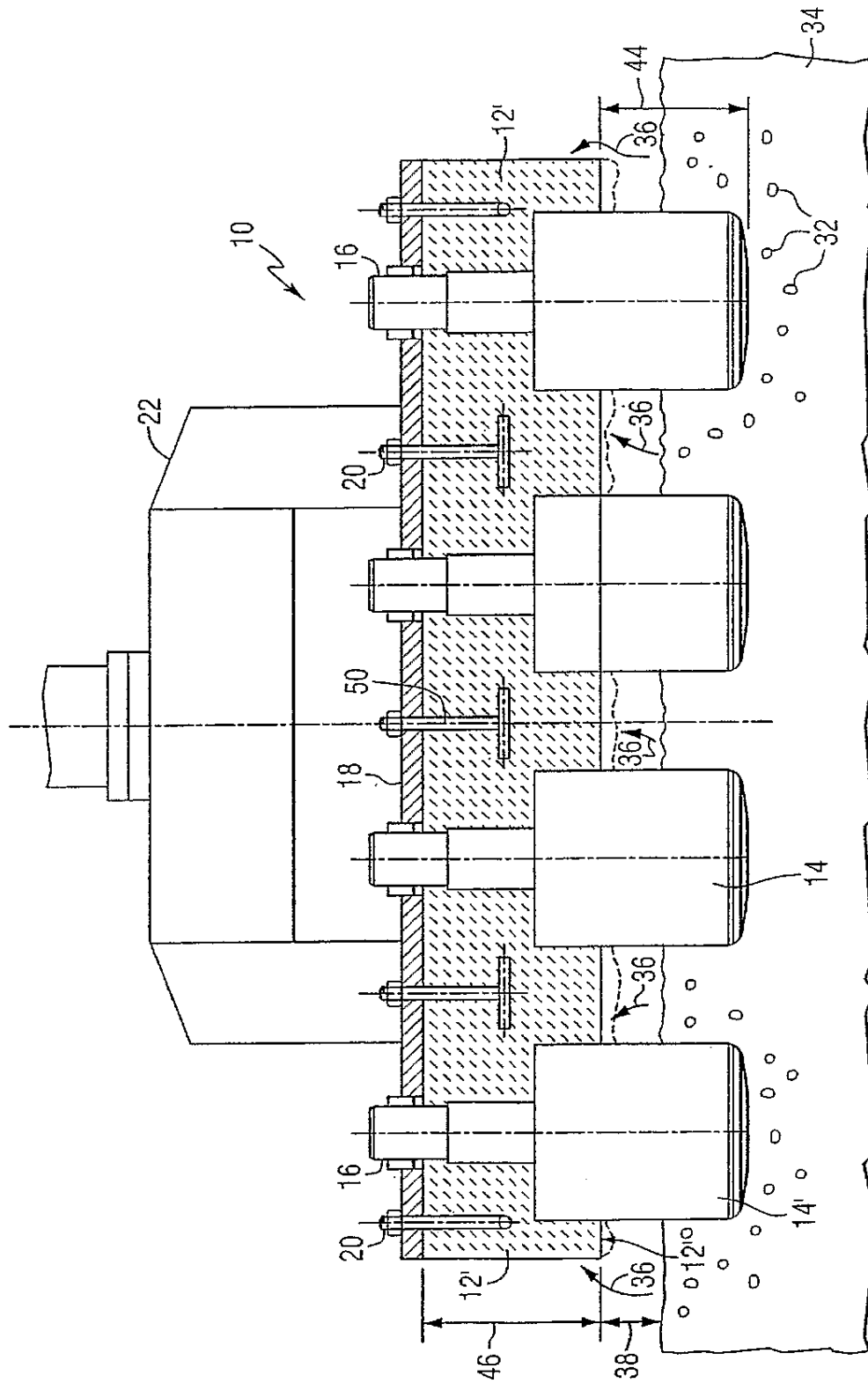


FIG. 4