

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 715**

51 Int. Cl.:

C25C 7/02 (2006.01)

C25C 3/00 (2006.01)

C25B 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2011 PCT/US2011/001469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12026971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2011 E 11757690 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2609231**

54 Título: **Extracción de un elemento líquido por electrolisis de óxidos**

30 Prioridad:

23.08.2010 US 375935 P
24.05.2011 US 201161489565 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2019

73 Titular/es:

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(100.0%)
One Cambridge Center Kendall Square Building
Ne-18-501
Cambridge, MA 02142, US

72 Inventor/es:

ALLANORE, ANTOINE y
SADOWAY, DONALD, R.

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 703 715 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

Extracción de un elemento líquido por electrolisis de óxidos

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La invención se refiere a la extracción de elementos de alto punto de fusión a partir de minerales de óxido. En particular, esta invención proporciona métodos electrolíticos que incorporan ánodos metálicos para elementos de extracción eléctrica a partir de materiales fundidos de óxido.

Antecedentes

15 La liberación de gases de efecto invernadero es un resultado intrínseco de los métodos tradicionales de fundición para la mayoría de los metales. Por ejemplo, el hierro producido de manera convencional en un alto horno conlleva importantes emisiones de procesos relacionadas con la producción de coque y la reducción del mineral de hierro. Las operaciones de combustión contribuyen aún más a las emisiones de carbono con etapas de proceso auxiliares, como la preparación del mineral. La fabricación de acero a partir de arrabio aumenta aún más el consumo de
20 energía, por ejemplo, en un horno de arco eléctrico, que puede ser proporcionado por la combustión de combustibles fósiles. Se cree que la fabricación de hierro y acero contribuye en varios cientos de veces a las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero.

25 A medida que disminuye la tolerancia a las emisiones de gases de efecto invernadero, es cada vez más crítico encontrar tecnologías de reemplazo para las operaciones básicas de fundición de metales. Existe, en consecuencia, una necesidad de técnicas de extracción de metales que funcionen con un uso reducido de carbono y combustibles basados en carbono.

30 En paralelo, existe un interés creciente en la producción de productos metálicos que contienen carbono disuelto en concentraciones difíciles de lograr con tecnología convencional a un costo aceptable. Por lo tanto, es valioso disponer de una tecnología de extracción sin carbono que pueda producir metal de excepcional pureza.

Sumario de la invención

35 La presente invención se define por las reivindicaciones independientes 1 y 24.

40 En un método para extraer un elemento objetivo de una materia prima de óxido que incorpora el elemento objetivo, se proporciona un electrolito líquido, al menos 75 % de óxido en peso. La materia prima de óxido se disuelve en el electrolito líquido. Un ánodo que incluye un sustrato de ánodo metálico se proporciona en contacto con el electrolito. Un cátodo está en contacto con el electrolito, opuesto al ánodo. La materia prima de óxido disuelta se electroliza a medida que los electrones son conducidos desde precursores de oxígeno en el electrolito hacia el sustrato metálico a través de una capa de óxido sobre el sustrato para formar oxígeno gaseoso. Las especies en el electrolito que lleva el elemento objetivo se reducen para formar el elemento objetivo en el cátodo.

45 En otra realización, un método para extraer un elemento objetivo de una materia prima de óxido que incorpora el elemento objetivo proporciona un electrolito líquido en el que se disuelve la materia prima de óxido. Un ánodo en contacto con el electrolito en una interfaz incluye un sustrato de ánodo metálico. Al menos el 50 % en peso del sustrato es al menos un elemento más reactivo con respecto al oxígeno que el elemento objetivo a una temperatura de funcionamiento de la interfaz. Un cátodo líquido está en contacto con el electrolito, opuesto al ánodo. La materia
50 prima de óxido disuelto se electroliza a medida que los electrones son conducidos desde precursores de oxígeno en el electrolito hacia el sustrato metálico a través de una capa de óxido sobre el sustrato para formar oxígeno gaseoso. Las especies en el electrolito que lleva el elemento objetivo se reducen para formar el elemento objetivo en el cátodo.

55 En otra realización, un método para extraer hierro de una materia prima de óxido proporciona un electrolito líquido, al menos 75 % en peso de óxido, en el que se disuelve la materia prima de óxido. Un ánodo en contacto con el electrolito incluye un sustrato de ánodo metálico. El sustrato es al menos 50 % en peso de cromo y al menos 1 % en peso de hierro. Un cátodo líquido está en contacto con el electrolito, opuesto al ánodo. La materia prima de óxido disuelto se electroliza a medida que los electrones son conducidos desde precursores de oxígeno en el electrolito
60 hacia el sustrato metálico para formar oxígeno gaseoso. Las especies en el electrolito que lleva el elemento objetivo se reducen para formar el elemento objetivo en el cátodo.

65 Un aparato comprende un electrolito líquido, al menos un 75 % de óxido en peso, incluyendo precursores de oxígeno y especies que llevan un elemento objetivo procedente de un compuesto de materia prima de óxido disuelto en el electrolito. Un cátodo líquido está en contacto con el electrolito. Un ánodo está en contacto con el electrolito opuesto al cátodo. El ánodo incluye un sustrato de ánodo metálico y una capa de óxido sólido que se encuentra con

el electrolito en una interfaz de contacto. El aparato es operable, al conectar el ánodo y el cátodo a una fuente de alimentación, para electrolizar la materia prima de óxido disuelto, conducir los electrones de los precursores de oxígeno a través de la capa de óxido sólido para formar oxígeno gaseoso y reducir las especies que llevan el elemento objetivo hasta formar el elemento objetivo en el cátodo

5 En otra realización, un aparato incluye un electrolito líquido, al menos 75 % en peso de óxido, que incluye precursores de oxígeno y especies que contienen hierro, procedentes de una materia prima de óxido disuelto en el electrolito. Un cátodo líquido está en contacto con el electrolito. Un ánodo entra en contacto con el electrolito opuesto al cátodo. El ánodo incluye un sustrato de ánodo metálico que es al menos 50 % en peso de cromo y al menos 1 % en peso de hierro. El aparato es operable, al conectar el ánodo y el cátodo a una fuente de alimentación, para electrolizar la materia prima de óxido disuelto, conducir los electrones de los precursores de oxígeno para formar oxígeno gaseoso y reducir las especies que contienen hierro para formar hierro en el cátodo.

15 Breve descripción de los dibujos

La discusión anterior se entenderá más fácilmente a partir de la siguiente descripción detallada de la invención, cuando se toma junto con los dibujos adjuntos, en los que números de referencia similares indican elementos idénticos o funcionalmente similares:

20 La FIG. 1 es una sección vertical que muestra un aparato electroquímico configurado para extraer un elemento objetivo de una materia prima de óxido, de acuerdo con la invención;
 La FIG. 2 es un esquema que muestra el aparato electroquímico de la FIG. 1 configurado en un circuito con una fuente de alimentación de acuerdo con la invención;
 25 La FIG. 3 es una sección vertical que muestra una parte de un ánodo sobre el que se ha formado una capa de óxido sobre un sustrato mediante electrolisis previa en el aparato electroquímico de acuerdo con la invención; y
 La FIG. 4 es una sección vertical que muestra una porción de un ánodo sobre el que se ha formado un preformado antes de colocarlo en el aparato electroquímico de acuerdo con la invención.

30 Se apreciará que estas figuras no están necesariamente dibujadas a escala.

Descripción detallada de una realización ilustrativa

35 La electrólisis de óxido fundido ("MOE") implica la electrólisis directa de una materia prima de óxido para extraer un elemento objetivo de la misma. El MOE extrae el metal objetivo con la producción de oxígeno gaseoso y sin, o con una liberación reducida de dióxido de carbono u otra especie fugitiva objetable. Debido a que el metal objetivo se reduce directamente del óxido, el procesamiento preparatorio de los compuestos fuente es mucho más limpio y más simple que con las técnicas de extracción convencionales en el caso de muchos metales. El MOE tiene el potencial de producir metales de una pureza excepcional, especialmente con respecto a los llamados elementos intersticiales, a saber, carbono y nitrógeno. Dado que el MOE puede producir un elemento objetivo en forma líquida, se evitan las dificultades asociadas con los depósitos dendríticos. Además, el MOE es energéticamente eficiente para la extracción de un elemento en su estado líquido, ya que las irreversibilidades que necesariamente acompañan el flujo de corriente eléctrica a través de los componentes de una celda electrolítica también sirven para mantener los componentes de la celda a las altas temperaturas requeridas.

45 El elemento objetivo puede tener una alta temperatura de fusión, ilustrativamente superior a 1200 °C o 1400 °C. Los ejemplos incluyen manganeso ($T_m = 1246 \text{ °C}$), silicio ($T_m = 1414 \text{ °C}$), níquel ($T_m = 1455 \text{ °C}$), cobalto ($T_m = 1495 \text{ °C}$), hierro ($T_m = 1538 \text{ °C}$), titanio ($T_m = 1670 \text{ °C}$), zirconio ($T_m = 1855 \text{ °C}$), cromo ($T_m = 1907 \text{ °C}$).

50 Las materias primas de óxido candidatas incorporan el elemento objetivo deseado y el oxígeno. Por ejemplo, las posibles materias primas de óxido para la extracción de titanio incluyen, pero no se limitan a, monóxido de titanio (TiO), sesquióxido de titanio (Ti_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2). El níquel se puede extraer de un óxido de níquel tal como NiO. El hierro se puede extraer de una materia prima de óxido de hierro como el óxido férrico (Fe_2O_3) o el óxido ferroso (Fe_3O_4). El cromo se puede extraer del óxido de cromo (Cr_2O_3). El manganeso se puede extraer de un óxido de manganeso como MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 o Mn_2O_7 . Una fase de óxido mixto, como la cromita ($FeCr_2O_4$) y la ilmenita ($FeTiO_3$) como una materia prima puede permitir la deposición de dos elementos a partir de un solo compuesto.

60 Con referencia a la Fig. 1 y la Fig. 2, en una realización ilustrativa, una celda electrometalúrgica operable para extraer un elemento objetivo de una materia prima de óxido comprende un electrolito líquido 30, un cátodo 40 y un ánodo 50. El electrolito 30 y el cátodo 40 están contenidos por una cubierta de celda o carcasa 12.

65 El cátodo 40 es ilustrativamente un cuerpo líquido que incorpora el elemento objetivo. El interior de la carcasa 12 proporciona ilustrativamente un sustrato de cátodo 16 conductor electrónico en el que descansa el cátodo 40. El sustrato de cátodo 16 es ilustrativamente un material resistente al ataque del cátodo 40. Para algunas realizaciones, el sustrato de cátodo 16 puede ser molibdeno. Las barras colectoras de corriente 18 metálicas catódicas incrustadas en el sustrato de cátodo 16 permiten la conexión del cátodo 40 a una fuente de alimentación externa 60 y sirven

como terminal negativo durante el funcionamiento de la celda 10.

El electrolito 30 se encuentra con el cátodo 40 en una interfaz electrodo-electrodo 35. El electrolito 30 es un líquido capaz de disolver La materia prima de óxido que incorpora el elemento objetivo. Ilustrativamente, el electrolito 30 es una mezcla de óxido fundido o fundido de óxido. El aparato 10 funciona de manera ilustrativa en condiciones que hacen que se forme una capa de electrolito congelado periférico 32 entre el fundido de óxido 30 y los lados interiores 15 de la carcasa 12. La capa de electrolito congelado 32 protege los lados interiores 15 del ataque químico por el fundido de óxido 30.

El ánodo 50 se sumerge en el electrolito 30 opuesto al cátodo 40. El ánodo 50 puede ser un cuerpo único y continuo. Ilustrativamente, los canales 56 mecanizados a través del ánodo 50 están configurados como vías respectivas entre la superficie superior del electrolito 30 y el exterior de la celda 10. Un sustrato de ánodo metálico electrónicamente conductor 54 lleva ilustrativamente una capa de óxido sólido 61 constituida para limitar el consumo del sustrato 54 a un nivel aceptable durante el funcionamiento de la celda 10. El ánodo 50 se encuentra con el electrolito 30 en una interfaz de contacto 52 con el mismo. Las varillas de ánodo 58 metálicas eléctricamente conductoras incrustadas en el ánodo 50 están configuradas para permitir la conexión del ánodo 50 a la fuente de alimentación externa 60 y sirven como terminal positivo durante el funcionamiento de la celda 10.

De manera equivalente, una pluralidad de bloques de ánodo sustancialmente idénticos constituye el ánodo 50. El sustrato de ánodo metálico conductor 54 de cada uno de los bloques tiene ilustrativamente una capa de óxido sólido 61. Los bloques de ánodo están en comunicación eléctrica con un colector anódico común 58, tienen un potencial eléctrico común y están dispuestos con espacios entre ellos que constituyen los canales 56.

Las respectivas composiciones del electrolito 30, el ánodo 50 y el cátodo 40, la carcasa 12 y otras características de la celda 10, se seleccionan conjuntamente para que exista una compatibilidad mutua y para garantizar parámetros operativos prácticos y la vida útil de la celda 10.

El cátodo líquido 40 puede ser sustancialmente idéntico en composición al elemento objetivo deseado. De modo alternativo, el cátodo líquido 40 contiene elementos adicionales además del elemento objetivo producido. Un receptor de metal fundido o un talón hecho de un metal más noble que el metal objetivo puede servir como el cátodo 40, por ejemplo, un cátodo de cobre fundido 40 en el cual se deposita el níquel o un cátodo de hierro fundido 40 en el que se deposita el cromo. Esta situación puede ser concordante con la producción directa de una aleación de la composición deseada si se añade, mediante la reducción de especies en el electrolito 30 como se describe a continuación, uno o más elementos a los componentes de la aleación que ya están en el cátodo 40. Un cátodo 40 con una composición en la cual el elemento objetivo producido forma fácilmente una aleación constituye un entorno de actividad reducida del elemento objetivo en comparación con un cuerpo líquido mono-elemental. En este caso, el voltaje necesario para convertir la materia prima de óxido en el elemento objetivo mediante MOE en la celda 10 se reduce correspondientemente. Un cátodo multielemental también puede permitir que la celda MOE 10 funcione a una temperatura más baja que la temperatura de fusión del elemento objetivo mientras produce un producto líquido. En una variación, el cátodo 40 puede ser un cuerpo sólido.

El electrolito 30 de la celda 10 es en general un disolvente, uno o más compuestos de soporte y otros ingredientes opcionales disueltos en él. El electrolito 30 disuelve la materia prima de óxido, proporcionando especies aniónicas portadoras de oxígeno y precursores catiónicos al elemento objetivo a producir.

Como se usa en la presente memoria con respecto al electrolito 30, la expresión *fundido de óxido* indica un líquido obtenido al fundir uno o más óxidos sólidos, contribuyendo los óxidos al menos el 25 %, 50 %, 75 %, 85 % o más del peso del electrolito 30. Ilustrativamente, la composición del electrolito cumple varios criterios. La composición del óxido fundido 30 para extraer un elemento objetivo de alto punto de fusión se selecciona por su capacidad para disolver la materia prima que contiene el elemento objetivo, así como por otras propiedades químicas y físicas, conocidas por los expertos en la materia. El electrolito 30 tiene ilustrativamente una temperatura de fusión inferior al punto de fusión del elemento objetivo (o una aleación que constituye el cátodo 40), lo que permite el funcionamiento de la celda 10 de MOE con la adecuada fluidez del electrolito. Un electrolito 30 que tiene una densidad mucho más baja que la del elemento objetivo bajo el perfil de temperatura de operación en la celda 10 del MOE permite la separación del electrolito 30 impulsada por la gravedad del elemento objetivo depositado en el cátodo 40.

La conductividad eléctrica del electrolito 30 es lo suficientemente ilustrativa como para que, en valores prácticos de separación entre electrodos y densidad de corriente, la cantidad de calentamiento de Joule sea suficiente para mantener las altas temperaturas de funcionamiento deseadas en la celda 10 de MOE. Ilustrativamente, la conductividad eléctrica del electrolito puede ser del orden de 0,5 a 1,0 o 2,0 S/cm. Para una separación relativamente pequeña entre el ánodo y el cátodo, la conductividad del electrolito puede ser inferior a 0,5 S/cm. Una contribución electrónica relativamente baja a la conductividad eléctrica del electrolito líquido, es decir, del orden de menos del 10 % de la conductividad eléctrica total, permite la producción de un elemento por el MOE con una eficiencia faradaica aceptablemente alta. La baja presión de vapor de los constituyentes del electrolito a temperaturas dentro de la celda 10 y los altos potenciales de descomposición de los constituyentes del electrolito en comparación con la de la materia prima limitan la pérdida de material del electrolito 30 y el cambio en su

composición durante la vida útil de la celda 10 del MOE.

El electrolito de óxido fundido 30 puede incorporar, p.ej., sílice, alúmina, magnesia y calcio. Los líquidos que comprenden óxido de calcio (CaO) pueden ser, en virtud de su posición en la serie electroquímica, fundidos de óxido adecuados. Por ejemplo, los líquidos basados en el sistema binario de óxido de magnesio y óxido de calcio (MgO-CaO), con adiciones de dióxido de silicio (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) u otros óxidos, pueden proporcionar fundidos de óxido adecuados para extraer elementos de productos metálicos de alta fusión relativamente no reactivos, tales como níquel, hierro o cromo. El electrolito 30 puede incorporar un óxido que contiene uno o más de berilio, estroncio, bario, torio, uranio, hafnio, zirconio y un metal de tierras raras. Como se usa en la presente memoria, los metales de tierras raras son los quince lantánidos más el escandio y el itrio. Los constituyentes de electrolito mencionados también pueden incorporarse en el ánodo 50 para obtener ventajas durante la electrólisis en la celda 10 como se describe a continuación con referencia a la FIG. 4.

El ánodo ilustrativo 50 está constituido para servir principalmente como un sumidero de electrones con su superficie en la interfaz de contacto 52 que presenta ilustrativamente una superficie capaz de sostener la evolución del gas oxígeno a un voltaje aceptable. En consecuencia, la porción del ánodo 50 que se encuentra con el electrolito 30 en la celda 10 es sustancialmente inerte, y está constituida para que sea estable en un ambiente corrosivo y a altas temperaturas. Por lo tanto, el ánodo 50 puede requerir un reemplazo menos frecuente que un ánodo consumible convencional. El contorno relativamente estable en la interfaz de contacto 52 proporcionada por la composición en la interfaz 52 puede permitir una separación más estrecha entre el cátodo 40 y el ánodo 50. Esta disposición requiere un voltaje más bajo para conducir la electrólisis y, por lo tanto, un menor costo de energía por unidad de objetivo de elemento producido que el que requeriría un mayor espacio.

El carácter metálico del sustrato 54 le otorga al ánodo 50 ventajas en cuanto al coste y facilidad de fabricación en grandes formas complejas en comparación con materiales de alta temperatura como grafito, composites o cerámica. El ánodo ilustrativo 50 puede funcionar así a una temperatura considerablemente más baja que el cátodo 40, por ejemplo debido al enfriamiento inducido por el desprendimiento de gas en la interfaz 52.

El sustrato de ánodo metálico 54 incluye una fase metálica continua. La fase metálica puede estar constituida principalmente por un elemento metálico mayoritario. La palabra *elemento* como se usa en la presente memoria con referencia al ánodo 50 tiene su significado químico normal, que indica un elemento de la tabla periódica. Los elementos candidatos para el elemento metálico mayoritario en el sustrato de ánodo 54 en una celda dada 10 incluyen p.ej., Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, uno de los metales nobles, o el elemento objetivo que se producirá en la celda 10. El elemento metálico mayoritario en el sustrato del ánodo 54 puede ser más reactivo con respecto al oxígeno que el elemento objetivo a una temperatura operativa de la interfaz 52. En otras palabras, la energía de Gibbs de la formación de óxido para el elemento metálico mayoritario puede ser de mayor magnitud que para el elemento objetivo deseado, o el óxido del elemento metálico mayoritario es más estable que un óxido del elemento objetivo. Como alternativa, la mayoría de los elementos metálicos puede ser el elemento objetivo. Varios de los elementos candidatos del elemento objetivo enumerados anteriormente y/ o elementos que tienen óxidos estables pueden constituir juntos más del 50 % del sustrato del ánodo 54. La fase metálica puede ser nominalmente mono-elemental, es decir, de un elemento mayoritario, excepto por impurezas no especificadas en niveles bajos, p.ej., hasta del orden del 0,01 %, 0,1 % o 1 % en peso.

De modo alternativo, la fase metálica del sustrato 54 puede ser una aleación que incorpora un elemento metálico mayoritario y un elemento minoritario adicional o una pluralidad de tales elementos minoritarios. El elemento metálico mayoritario puede estar presentes en el sustrato 54 a una concentración en peso del 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o más. El uno o más elementos metálicos añadidos en el sustrato 54 pueden estar presentes colectivamente en concentraciones de al menos 1 %, 5 %, 10 %, 15 %, 25 %, 35 % o 45 % en peso del contenido metálico total de la aleación. Un elemento minoritario individual puede constituir al menos 0,1 %, 1 %, 5 %, 10 %, 15 % o 25 % en peso del contenido metálico total de la aleación.

La aleación en el sustrato 54 puede clasificarse de acuerdo con su composición, donde la concentración del elemento metálico mayoritario aumenta o disminuye con la distancia de la interfaz de contacto. En una realización, el sustrato 54, ya sea de composición constante o variable, constituye sustancialmente todo el ánodo 50, aparte de la capa de óxido 61 que cubre el sustrato 54. En una realización alternativa, el ánodo 50 comprende un tegumento continuo de aleación de ánodo, que es el sustrato 54, que cubre un núcleo de metal que tiene un costo menor que y es compatible con la aleación del sustrato 54, por ejemplo, en las propiedades de temperatura de fusión y expansión térmica. La transición entre el sustrato y el núcleo puede ser abrupta o lograrse mediante una clasificación de acuerdo con su composición.

Un constituyente elemental minoritario, que constituye menos del 50 % en peso del sustrato de ánodo 54, se encuentra ilustrativamente en una de las siguientes clases; un elemento de alto punto de fusión, enumerado anteriormente como un posible elemento objetivo; un elemento para el cual la energía de Gibbs de la formación de óxido es de menor magnitud que para el elemento objetivo deseado a la temperatura de operación de la interfaz 52 en la celda 10 y que se combina con un elemento mayoritariamente metálico para formar una aleación que se funde a una temperatura aceptablemente alta; berilio, estroncio, bario, torio, uranio, hafnio, zirconio o un metal de tierras

raras; u otro elemento que tenga un alto punto de fusión y forme un óxido resistente a la oxidación en condiciones de operación en la celda 10.

5 La invención no está limitada por ninguna teoría, un elemento constituyente en el sustrato de ánodo 54 puede unirse de manera estable al oxígeno en las condiciones operativas de la celda 10, formando el constituyente parte de la capa de óxido sólido 61 en la interfaz 52. Por lo tanto, cualquier reacción en la celda 10 que implique a un componente del sustrato de ánodo 54, por ejemplo con un ingrediente del fundido de óxido 30 o cualquier especie producida en la interfaz de contacto 52, puede ser autolimitada. Un óxido en la capa de óxido sólido 61 en la interfaz de contacto 52 puede ser más estable que una materia prima de óxido que experimenta electrólisis para producir el elemento objetivo. Por lo tanto, la capa de óxido sólido 61 en la interfaz 52 puede proteger el sustrato 54 del consumo total durante la electrólisis de la materia prima en la celda 10. Los elementos que se originan en el electrolito 30 también pueden fijarse en el óxido sólido en la interfaz 52.

15 En un enfoque, el elemento metálico mayoritario en el sustrato 54 es el mismo elemento que el elemento objetivo. En este caso, la capa de óxido sólido 61 puede abarcar regiones que tienen la misma composición que la materia prima de óxido de la cual se extrae el elemento objetivo. Por lo tanto, la electrólisis adventicia del óxido en la capa de óxido sólido 61 puede aumentar el elemento objetivo depositado en el cátodo 40 sin introducir contaminantes indeseables en él. No obstante, la celda 10 puede operarse para mantener las condiciones de saturación de oxígeno en la interfaz de contacto 52, soportando así la capa de óxido sólido 61 y, por consiguiente, limitando el consumo del ánodo 50. Por ejemplo, el electrolito 30 puede estar saturado con respecto a la materia prima de óxido del elemento objetivo. Dicha saturación se puede mantener proporcionando una cantidad suficiente de la materia prima de óxido en contacto con la masa fundida 30 antes de comenzar la operación de la celda. O bien, la saturación en la masa fundida 30 puede establecerse durante un período inicial transitorio durante el cual el ánodo libera material en la masa fundida 30. De modo alternativo, la saturación local de la masa fundida 30 con respecto al oxígeno se establece mediante la generación de oxígeno gas en la interfaz 52 durante la electrólisis.

20 En algunas realizaciones, el ánodo 50 tiene cromo como su elemento metálico mayoritario. La abundancia y el costo relativamente bajo del cromo concuerda con su uso en un proceso de extracción de metales a escala industrial, como el MOE. Las propiedades físicas del cromo facilitan la fabricación y el manejo del ánodo a altas temperaturas. En una realización, el ánodo a base de cromo 50 incorpora además al menos otro metal de transición o refractario, p.ej., tántalo y/o vanadio. Tal ánodo del grupo del cromo 50 puede ser útil en la celda 10 a temperaturas tan altas como 1500 °C o más. En otra realización, el ánodo de metal refractario además incorpora hierro. El hierro puede estar presente en un porcentaje en peso superior al 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % o 30 %.

30 En un ejemplo de secuencia de proceso que efectúa la producción de un elemento objetivo elegido a partir de una materia prima de óxido en la celda 10, primero, el ánodo 50 se mantiene alejado del electrolito 30, dejando así el circuito que incluye la fuente de alimentación 60 y la celda 10 incompletas. El compuesto de óxido se introduce en el electrolito 30, el compuesto se disuelve en el electrolito 30 y, posteriormente, está presente en el mismo en forma de las respectivas especies iónicas que llevan el elemento objetivo y el oxígeno. La fuente de alimentación 60 se opera en el circuito incompleto para suministrar una corriente deseada a través del cátodo 40 y el ánodo 50. De este modo, el ánodo 50 está polarizado anódicamente. El ánodo 50 desciende en su estado polarizado al electrolito 30 para formar la interfaz 52 con él, completando así el circuito que incluye la fuente 60 y la celda 10, permitiendo que la corriente fluya a través de la celda 10 e inicie la electrólisis en la celda 10.

45 Durante el funcionamiento de la fuente de alimentación 60, los precursores de oxígeno en el electrolito 30 migran a la interfaz de contacto 52, ilustrativamente en las superficies del ánodo 50 que enfrentan el cátodo 40 y las superficies que recubren los canales 56. Los electrones se eliminan de los precursores de oxígeno, son conducidos a través de la capa de óxido 61 en la interfaz de contacto 52 y a través del sustrato metálico 54 del ánodo 50 a través de las varillas de ánodo 58. Las especies en el electrolito 30 se oxidan de este modo en la interfaz de contacto 52 para formar oxígeno gaseoso anódicamente. El gas constituido principalmente de oxígeno se genera en la interfaz de contacto 52, pasa a través de los canales 56 y sale de la celda 10. Durante la electrólisis, el ánodo 50 puede mantener las densidades de corriente, promediadas sobre la interfaz 52 con el electrolito 30, del orden de o mayor que, p.ej., 0.05 A/cm², 0.5 A/cm², 1 A/cm², 5 A/cm² o 10 A/cm².

55 Al mismo tiempo, la fuente de alimentación 60 suministra electrones a través de las barras colectoras 18, el sustrato del cátodo 16 y el cátodo 40. En la interfaz electrodo-electrodo 35, los electrones se transfieren a especies en el electrolito 40 que lleva el elemento objetivo. Las especies se reducen así, con la producción del elemento objetivo en forma líquida. El material producido se acumula en el cátodo 40 y a partir de entonces funciona como parte del cátodo 40. El metal objetivo puede constituir del orden del 80 %, 90 %, 95 %, 99 % o más en peso del material producido por reducción en el cátodo.

65 La celda 10 puede configurarse inicialmente para incluir al menos un elemento en el cátodo 40 que no es el elemento objetivo. De este modo, la salida de electrólisis en la celda 10 puede proporcionar el elemento objetivo en una aleación líquida que constituye el cátodo 40 a medida que continúa la operación de la celda 10. El elemento objetivo puede ser eliminado periódicamente del cátodo 40, p.ej., tocando la celda 10. La celda 10 puede operarse para producir el elemento objetivo de forma continua mediante la adición continua de la materia prima de óxido. En

una variación, se puede depositar más de un elemento objetivo en el cátodo líquido 40 durante el funcionamiento de la celda 10 por electrólisis simultánea o secuencial de especies procedentes de las respectivas materias primas de óxido distintas o de una mezcla de óxidos disueltos en el electrolito 30.

5 Sin estar limitado por ninguna teoría, uno o más mecanismos pueden explicar la composición de la capa de óxido sólido 61. Se puede generar óxido en el sustrato del ánodo metálico 54 antes de colocar el ánodo 50 en la celda 10 a partir de elementos metálicos que se originan en el sustrato del ánodo metálico. 54. En una realización, el ánodo 50 se trata en una atmósfera oxidante a alta temperatura para hacer crecer óxido sobre el sustrato de ánodo metálico 54. La FIG. 3 muestra una porción del ánodo 50 colocado en el electrolito 30 después de que una capa de
10 óxido preformado 65 haya crecido sobre el ánodo 50 fuera de la celda 10 (FIG. 1). Los expertos en la técnica conocen los métodos para generar una capa de óxido en un cuerpo metálico.

También se puede generar óxido en el ánodo 50 después de ponerse en contacto con el óxido fundido 30 en la celda 10. En este caso, el oxígeno del electrolito 30 oxida los constituyentes del sustrato del ánodo 54 y se convierte
15 en parte del ánodo 50. La FIG. 4 muestra una porción del ánodo 50 después de que se ha generado una capa de óxido 63 *in situ* mediante el funcionamiento de la fuente de alimentación externa 60 (FIG. 2) conectada a través de las barras colectoras 18 y las varillas de ánodo 58. Siguiendo en referencia a la FIG. 2 y la FIG. 4, otros constituyentes elementales del electrolito 30 también pueden ser incorporados por la capa de óxido *in situ* 63. La capa de óxido *in situ* 63 puede generarse inicialmente durante una operación de electrólisis en la celda 10 que no produce el elemento objetivo en el cátodo 40. De modo alternativo la capa de óxido *in situ* 63 puede generarse
20 inicialmente temprano en la electrólisis de la materia prima de óxido disuelta con la producción del metal objetivo. El consumo temprano de una porción relativamente pequeña del sustrato de ánodo 54 detrás de la interfaz de contacto 52 protege ilustrativamente al ánodo 50 del consumo elevado durante la producción electrolítica continua extendida del metal objetivo como se describe anteriormente. La capa de óxido 63 puede incorporar regiones de espinela. Una espinela conductora electrónicamente en la interfaz de contacto 52 puede soportar tasas de producción deseables del metal al facilitar la transferencia de electrones desde la interfaz de contacto 52 al sustrato metálico 54. Elementos de tierras raras transferidos desde el electrolito 30 e incorporados en la capa de óxido sólido 61 en concentraciones de alrededor, por ejemplo, del 0,1 % al 1,0 % puede mejorar la estabilidad de la capa de óxido 61. Los elementos de tierras raras pueden incorporarse además en el sustrato metálico 54, mejorando así la estabilidad
25 de la interfaz entre el sustrato metálico 54 y la capa de óxido 61.

Con referencia a la to FIG. 2, FIG. 3 y FIG. 4, la capa de óxido sólido 61 puede incluir asociaciones de metal-oxígeno formadas por el proceso de pre-electrólisis descrito para la capa 65, el proceso *in situ* descrito para la capa de óxido 63, o ambos. En una realización, la capa de óxido sólido 61 está estratificada, llevando el sustrato 54 una capa de
35 óxido preformado cubierta por una capa de óxido *in situ* que se encuentra con el electrolito 30 en la interfaz 52. De modo alternativo, la capa de óxido sólido 61 en la interfaz 52 puede presentar regiones respectivas de la capa de óxido preformada y la capa de óxido *in situ* en el electrolito 30. Por ejemplo, la espinela puede precipitarse durante la electrólisis en los sitios de intrusión de escoria a través de una capa de óxido preformada del elemento mayoritario.

40 Como ejemplo de una aplicación específica de MOE, la extracción de hierro puede ser instructiva en relación con los beneficios y consideraciones relevantes para el aparato y método ilustrativos. Utilizada para producir hierro y/o acero, en una realización, el MOE procede de acuerdo con



45 por lo tanto, se ofrece una drástica mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con los enfoques convencionales para la fabricación de hierro y acero. La mitigación del dióxido de carbono por MOE se puede lograr incluso cuando la electrólisis que produce hierro en la celda 10 es conducida por la electricidad producida por la combustión de combustibles fósiles. p.ej., como en el caso del gas natural.

50 El MOE puede adaptarse a una variedad de calidades, tamaños de partículas y morfologías del mineral de hierro que se disuelve en la mezcla de óxido fundido 30. Las partículas finas y ultrafinas de la materia prima de óxido se pueden introducir directamente en la celda del MOE. Por lo tanto, el MOE puede funcionar sin el consumo de energía y otros gastos de las operaciones de unidades de granulación o sinterización aplicadas convencionalmente
55 antes de la extracción de hierro. En principio, el enfoque de MOE convierte el óxido de hierro en metal líquido en una sola etapa. Se espera que, en principio, cualquier fase de óxido de hierro, incluidas la magnetita y la hematita, pueda introducirse en la escoria y finalmente disolverse en la masa fundida de óxido.

Además, la selectividad química de la electrólisis puede garantizar la ausencia de fósforo u otros elementos de la ganga del hierro depositado en el cátodo 40. El metal producido en el cátodo 40 puede contener una alta fracción de hierro, por ejemplo 90 %, 95 %, 99 %, 99,9 % o más en peso. Por lo tanto, la producción de hierro o acero de una pureza deseada puede ser posible a partir de mineral de hierro de grado inferior, estabilizándose los elementos indeseables en forma iónica en el electrolito debido a sus potenciales de descomposición más negativos. La selectividad del MOE y la ausencia virtual de carbono de los componentes de la celda de electrólisis 10 ilustrativa,
60 particularmente el ánodo 50, se adaptan especialmente al producto de hierro en el cátodo 40 para servir como la base para aleaciones de alta pureza o formulaciones con bajo contenido de carbono tales como los aceros

inoxidables.

El electrolito líquido de óxido mixto 30, o escoria, utilizado en un aparato de MOE como la celda 10 para extraer hierro puede tener las propiedades líquidas de fluidez y densidad deseadas para escorias conocidas en contextos convencionales de extracción de hierro. Para la extracción electrolítica del hierro puro por MOE, el electrolito 30 tiene ilustrativamente una temperatura de fusión entre aproximadamente 1350 °C y 1450 °C, con temperaturas de fusión más bajas permitidas cuando se produce una aleación en el cátodo 40 como se describió anteriormente. Los líquidos en el sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, con adiciones de, p.ej., itrio, zirconia o toria pueden ser electrolitos adecuados para la extracción de hierro.

Otro criterio de selección de la composición del electrolito se refiere a la valencia mixta del hierro. Para una escoria en equilibrio con la presión atmosférica y la composición, los cationes de hierro coordinados octaedralmente en un óxido fundido provocan la formación del polarón de hierro, que puede permitir que los electrones se muevan a través de la escoria 30. El hierro (II) asume la coordinación octaédrica mientras que el hierro (III) asume una distribución entre las geometrías de coordinación tetraédrica y octaédrica. Puede suceder que las escorias altamente básicas tiendan a estabilizar el hierro coordinado tetraédricamente (III) y reduzcan la concentración de hierro (II) y el hierro coordinado octaédricamente (III), limitando así la conductividad electrónica en la escoria. Además, las escorias básicas son fundiciones iónicas con las cuales la corriente eléctrica es transportada por pequeños cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos. En consecuencia, los fenómenos de transporte y las reacciones químicas son relativamente rápidos.

El cátodo 40 en una celda extractora de hierro 10 puede ser un conjunto de hierro líquido nominalmente puro que se aumenta por electrólisis durante la operación de la celda. El hierro líquido de pureza ultra alta se puede producir como una masa fundida maestra en la que se puede llevar a cabo la adición de la aleación de manera simple. La interfaz 35 entre el electrolito 30 y el cátodo 40 para la producción de hierro puro puede estar a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del hierro. De modo alternativo, el cuerpo líquido puede ser, p.ej., hierro colado fundido o acero, lo que permite la producción de aleaciones de hierro de la composición deseada con temperaturas inferiores a 1500 °C en la interfaz 35. Por ejemplo, el MOE que añade hierro a un cátodo de hierro fundido 40 puede funcionar a una temperatura de interfaz de aproximadamente 1480 °C hasta contenidos de carbono de aproximadamente del 2 por ciento atómico.

En una realización de la celda 10 adaptada para obtener hierro a partir de una materia prima de hierro, el ánodo 50 incluye un sustrato 54 en el que el elemento mayoritario es cromo. El ánodo puede formar una capa de óxido que contiene regiones de óxido de cromo y espinela conductora eléctricamente en la interfaz de contacto 52 con el electrolito 30 durante la electrólisis en la celda 10. Un sustrato de cromo mayoritario 54 en una celda extractora de hierro 10 también puede contener vanadio o tántalo.

El sustrato de ánodo 54 en una celda extractora de hierro 10 puede contener hierro, estando el cromo presente en una concentración superior al 25 %, 50 %, 70 %, 75 %, 80 % o 90 % en peso. El hierro puede estar presente en el sustrato del ánodo 54 en una concentración mayor que 5 %, 10 %, 15 %, 20 % o 25 % en peso. Ilustrativamente, el sustrato del ánodo de Cr-Fe 54 se oxida previamente para formar una capa preformada 65 (FIG. 3) de Cr₂O₃ antes de colocarlo en la celda 10. Por ejemplo, un sustrato de ánodo a base de Cr 54, ilustrativamente 70 % de Cr y 30 % de Fe en peso, se puede tratar durante dos horas a 1450 °C en una atmósfera de argón con 50 ppm de oxígeno para crear un ánodo 50 con una incrustación de óxido 65 en el mismo. Dicho ánodo 50 puede desarrollar una capa *in situ* de óxido de (Cr, Al, Mg, Fe, Ca), incluidas las regiones de espinela, sobre la incrustación de óxido 65 pre-electrolisis durante la producción de hierro por electrólisis en la celda 10 con un electrolito CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. En una variación, el electrolito 30 puede incluir además ZrO₂ y la capa de óxido *in situ* incorpora además Zr.

El aparato electrolítico ilustrativo 10 no está limitado a ningún método particular para llevar o mantener la temperatura de funcionamiento. Durante el ensamblaje inicial de la celda, un componente líquido, como el electrolito, puede fundirse inicialmente en una cámara calentada separada con suficiente sobrecalentamiento para permitir la transferencia a la carcasa de la celda electrolítica. En otro enfoque, los calentadores externos se utilizan antes o durante el funcionamiento, colocados, por ejemplo, en la pared de la carcasa de la celda. O bien, los líquidos en la carcasa pueden calentarse por sí mismos durante el funcionamiento a través de sobrepotenciales aplicados o calentamiento resistivo mediante corriente continua o alterna que pasa a través del electrolito 30. Aspectos prácticos de los sistemas electrometalúrgicos potencialmente útiles para la implementación del método y aparato ilustrativos, como la construcción de aparatos de alta temperatura para contener sales fundidas y metales líquidos, y el manejo de los perfiles de temperatura en su uso, son conocidos por los expertos en la materia.

Aunque las características específicas están incluidas en algunas realizaciones y dibujos y no en otros, se debe tener en cuenta que cada característica puede combinarse con cualquiera o todas las demás características de acuerdo con la invención. Por lo tanto, se verá que lo anterior representa un enfoque altamente ventajoso para extraer un elemento de un óxido, particularmente para metales que se funden a altas temperaturas. Los términos y expresiones empleados en la presente memoria se utilizan como términos de descripción y no de limitación, y no existe la intención, en el uso de dichos términos y expresiones, de excluir cualquier equivalente de las características mostradas y descritas o partes de los mismos, pero se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro del

alcance de la invención reivindicada.

REIVINDICACIONES

1. Un método para extraer un elemento objetivo de una materia prima de óxido del elemento objetivo, comprendiendo el método:
- 5 proporcionar un electrolito de óxido líquido (30) que comprende al menos 75 % en peso de uno o más compuestos de óxido, en el que la materia prima de óxido se disuelve formando especies de oxígeno iónico y especies del elemento objetivo iónico;
- 10 proporcionar un ánodo (50) que incluye un sustrato de ánodo metálico (54) en el que un elemento constituye al menos 50 % en peso del sustrato de ánodo metálico (54), y en el que el un elemento es más reactivo con respecto al oxígeno que el elemento objetivo, teniendo el sustrato de ánodo metálico (54) una capa de óxido (61) que comprende uno o más óxidos del sustrato de ánodo metálico (54), el electrolito (30), o sus combinaciones, estando el ánodo (50) en contacto con el electrolito (30);
- 15 proporcionar un cátodo (40) en contacto con el electrolito (30); conducir electrones de las especies de oxígeno iónico en el electrolito (30) al sustrato metálico (54) a través de la capa de óxido (61) sobre el mismo para formar oxígeno gaseoso; y reducir las especies del elemento objetivo iónico en el electrolito (30) para formar un líquido del elemento objetivo en el cátodo (40), teniendo el elemento objetivo una temperatura de fusión superior a 1200 °C.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además formar la capa de óxido (61) oxidando el material en el sustrato metálico (54) antes de que el ánodo (50) entre en contacto con el electrolito (30).
3. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato de ánodo metálico (54) comprende al menos uno de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, hafnio, tungsteno y tántalo.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, que comprende además reducir las especies en el electrolito (30) que llevan un elemento adicional para formar el elemento adicional en el cátodo (40) simultáneamente con la formación del elemento objetivo.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que el elemento objetivo es hierro, el compuesto de materia prima es un óxido de hierro, y el cátodo (40) es acero al carbono líquido.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el elemento objetivo constituye al menos el 90 % en peso del material formado por reducción en el cátodo (40) durante la electrolisis.
- 35 7. El método de la reivindicación 1, en el que la capa de óxido (61) comprende una fase de óxido electrónicamente conductora.
- 40 8. El método de la reivindicación 1, en el que el elemento objetivo se forma a una temperatura superior a 1400 °C en el cátodo (40).
9. El método de la reivindicación 1, en el que el cátodo (40) es un cuerpo líquido.
- 45 10. El método de la reivindicación 1, en el que el metal objetivo es hierro y el sustrato de ánodo (54) es al menos 50 % en peso de cromo.
11. El método de la reivindicación 10, en el que el sustrato de ánodo metálico (54) incorpora tántalo o vanadio.
- 50 12. El método de la reivindicación 1, en el que la materia prima de óxido comprende un óxido del elemento objetivo seleccionado del grupo que consiste en hierro, titanio, níquel, manganeso, cobalto, zirconio, cromo, silicio y combinaciones de los mismos, y el sustrato de ánodo metálico (54) comprende al menos el 50 % en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, hafnio, tungsteno, tántalo y combinaciones de los mismos, teniendo el ánodo (50) una capa de óxido (61) que comprende material que se origina en el sustrato metálico.
- 55 13. El método de la reivindicación 3 o 12, en el que uno de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, hafnio, tungsteno y tántalo constituye al menos 70 % en peso del sustrato de ánodo metálico (54).
- 60 14. El método de la reivindicación 3 o 12, en el que el elemento objetivo constituye al menos 1 % en peso del sustrato de ánodo metálico (54).
- 65 15. El método de la reivindicación 3 o 12, en el que el torio, el uranio, el berilio, el estroncio, el bario, el hafnio, el zirconio o el itrio constituye al menos 0,1 % en peso del sustrato de ánodo metálico (54).

16. El método de la reivindicación 1 o 12, en el que el elemento objetivo es uno de titanio, níquel, manganeso, cobalto, zirconio, cromo y silicio.
- 5 17. El método de la reivindicación 1 o 12, en el que el elemento objetivo es hierro y el compuesto de materia prima es un óxido de hierro.
- 10 18. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato de ánodo metálico (54) comprende al menos el 50 % en peso de cromo y al menos el 1 % en peso de hierro.
y la reducción de las especies del elemento objetivo iónico en el electrolito (30) incluye la reducción de las especies portadoras de hierro en el electrolito (30) para formar hierro en el cátodo (40).
- 15 19. El método de la reivindicación 18, en el que el electrolito (30) comprende óxidos de silicio, aluminio, magnesio y calcio.
- 20 20. El método de la reivindicación 1, 12 o 18, en el que el electrolito (30) comprende un óxido de torio, uranio, berilio, estroncio, bario, hafnio, zirconio o un elemento de tierras raras.
21. El método de 18 en el que durante la electrolisis se desarrolla una fase de espinela en el ánodo (50).
- 20 22. El método de la reivindicación 18, en el que el cátodo (40) es una aleación de hierro líquido.
23. El método de la reivindicación 22, en el que el hierro se forma por reducción en el cátodo (40) a una temperatura inferior a 1500 °C.
- 25 24. Un aparato (10) que comprende:
un electrolito de óxido líquido (30) que comprende al menos 75 % en peso de uno o más compuestos de óxido seleccionados de óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio, incluidas especies de oxígeno iónico y especies de elementos objetivo iónicos de un compuesto de materia prima de óxido disuelto en el electrolito (30);
un cátodo líquido (40) en contacto con el electrolito (30); y
un ánodo (50) que incluye un sustrato de ánodo metálico (54) que tiene al menos 50 % en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zirconio, niobio, molibdeno, hafnio, tungsteno y tántalo, teniendo el ánodo (50) una capa de óxido (61) que comprende uno o más óxidos del sustrato de ánodo metálico (54) o el electrolito (30), o combinaciones de los mismos, estando el ánodo (50) en contacto con el electrolito (30) en una interfaz de contacto, siendo el aparato (10) operable al conectar el ánodo (50) y el cátodo (40) a una fuente de alimentación (60), para electrolizar el compuesto de materia prima de óxido disuelto, conducir los electrones de las especies de oxígeno iónico a través de la capa de óxido (61) para formar oxígeno gaseoso y reducir las especies del elemento objetivo iónico para formar el elemento objetivo en el cátodo (40).
- 30
35
40
25. El aparato (10) de la reivindicación 24, en el que el compuesto de materia prima de óxido comprende una materia prima de óxido de hierro disuelta en el electrolito (30) formando especies de oxígeno iónico y especies de hierro iónico, y el sustrato de ánodo metálico (54) comprende al menos 50 % en peso de cromo y al menos 1 % en peso de hierro.
- 45

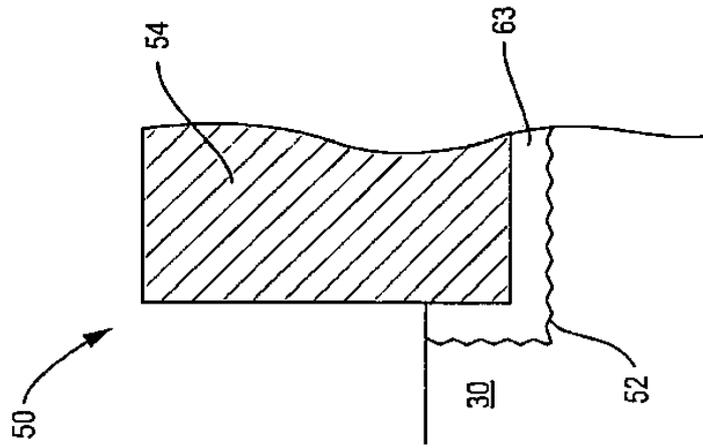


FIG. 2

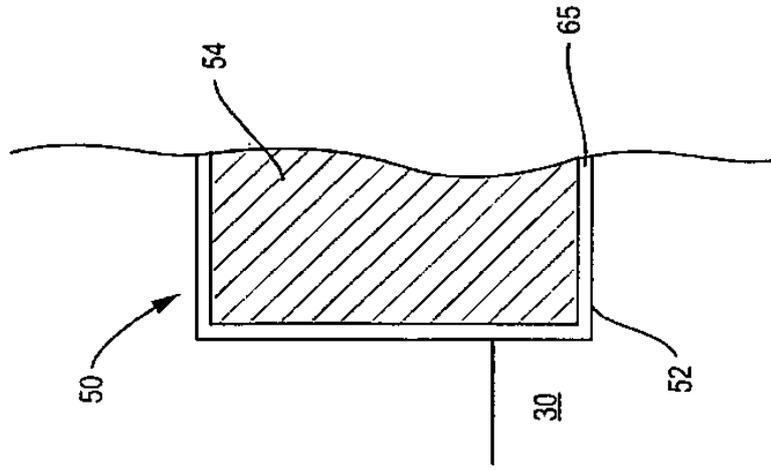


FIG. 3

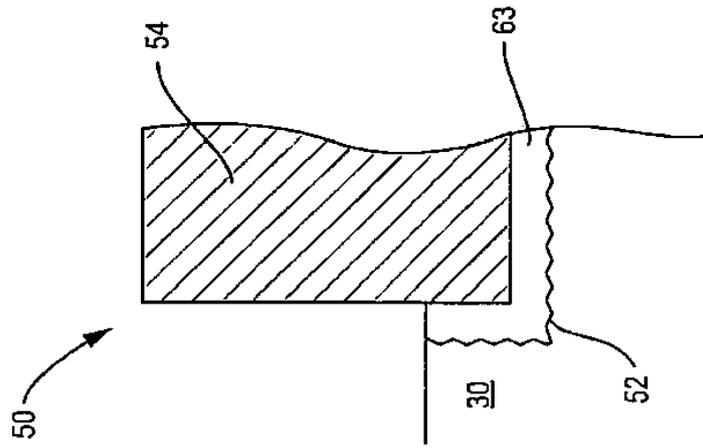


FIG. 4