



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 328**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00975472 .2**

86 Fecha de presentación : **27.10.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1226287**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.07.2002**

54 Título: **Ánodo inerte de cerametal para usar en la producción electrolítica de metales.**

30 Prioridad: **27.10.1999 US 428004**  
**01.11.1999 US 431756**  
**01.08.2000 US 629332**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

73 Titular/es: **Alcoa Inc.**  
**201 Isabella Street**  
**Pittsburgh, Pennsylvania 15212-5858, US**

72 Inventor/es: **Ray, Siba P.;**  
**Liu, Xinghua y**  
**Weirauch, Douglas A., Jr.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 283 328 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).

# ES 2 283 328 T3

## DESCRIPCIÓN

Ánodo inerte de cerametal para usar en la producción electrolítica de metales.

5 La presente invención se refiere a la producción electrolítica de metales, como aluminio. Más particularmente, la invención se refiere a electrólisis en una celda que tiene un ánodo inerte de "cerametal" (cerametal = mezcla de material cerámico y metal) que comprende una fase cerámica y una fase metálica.

10 La eficiencia de energía y costes de la fusión de aluminio se puede reducir significativamente usando ánodos inertes, no consumibles y dimensionalmente estables. La sustitución de ánodos tradicionales de carbono por ánodos inertes permite utilizar un diseño de celdas de alta productividad con lo que se reducen los costes de inversión. También son posibles beneficios medioambientales significativos porque los ánodos inertes no producen esencialmente emisiones de CO<sub>2</sub> ni CF<sub>4</sub>. Se proporcionan ejemplos de composiciones de ánodos inertes en las patentes de los Estados Unidos números 4.374.050, 4.374.761, 4.399.008, 4.455.211, 4.582.585, 4.584.172, 4.620.905, 5.279.715, 5.794.112 y 15 5.865.980, cedidas al cesionario de la presente invención. Estas patentes se incorporan como referencia en la presente memoria.

20 La patente de los Estados Unidos número 5.904.828 describe ánodos para uso en la producción de aluminio que comprenden fases metálicas e intermetálicas con una capa superficial densa de óxidos compuestos.

25 Un problema significativo para la comercialización de tecnología de ánodos inertes es el material de los ánodos. Los investigadores han investigado materiales adecuados para ánodos inertes desde los primeros años del proceso Hall-Heroult. El material del ánodo debe satisfacer una serie de condiciones muy difíciles. Por ejemplo, el material no debe reaccionar ni disolverse en una extensión significativa en el electrolito (criolita). No debe reaccionar con el oxígeno ni sufrir corrosión en una atmósfera que contenga oxígeno. Debe ser estable térmicamente a temperaturas de aproximadamente 1.000°C. Debe ser relativamente económico y tener buena resistencia mecánica. Debe tener conductividad eléctrica alta a las temperaturas de funcionamiento de la celda de fusión, por ejemplo, a aproximadamente 900-1.000°C, para que la caída de voltaje en el ánodo sea baja.

30 Además de los criterios antes mencionados, el aluminio producido con los ánodos inertes no debe estar contaminado en una extensión apreciable con constituyentes del material del ánodo. Aunque en el pasado se había propuesto el uso de ánodos inertes en celdas de reducción electrolítica de aluminio, el uso de dichos ánodos inertes no ha sido desarrollado comercialmente. Una razón para esta falta de implementación ha sido la incapacidad de toda la vida de producir con ánodos inertes aluminio de pureza de calidad comercial. Por ejemplo, se ha encontrado que los niveles de impurezas de Fe, Cu y/o Ni son inaceptablemente altos en aluminio producido con materiales de ánodos inertes 35 conocidos.

40 La presente invención ha sido desarrollada en vista de lo anterior y para resolver otras deficiencias de la técnica anterior.

La presente invención proporciona un ánodo inerte que comprende una fase cerámica y una fase metálica. La fase cerámica comprende óxidos de hierro, níquel y zinc. La fase metálica comprende preferiblemente por lo menos un metal seleccionado de Cu, Ag, Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Ir y Os.

45 Un aspecto de la invención es proporcionar una composición de un ánodo inerte de cerametal adecuado para uso en un baño de una sal fundida. La composición comprende por lo menos una fase cerámica de fórmula  $Ni_x Fe_{2y} Zn_z O_{(3y+x+z)\pm\delta}$ , en la que x es aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,99, y es aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,8 y z es aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,3. La estequiometría del oxígeno puede variar en un factor  $\delta$  que puede variar de 0 a aproximadamente 0,3. La fase cerámica también puede contener otros 50 óxidos, como un óxido de cobalto, óxido de aluminio o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En esta fórmula, el oxígeno puede estar parcialmente sustituido por F y/o N. La composición del ánodo inerte de cerametal incluye también por lo menos una fase metálica. Una fase metálica preferida incluye Cu y/o Ag y también puede incluir por lo menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Ir y Os.

55 Otro aspecto de la invención es proporcionar un método de fabricar una composición para un ánodo inerte de cerametal. El método incluye las etapas de mezclar por lo menos un metal con un material cerámico de fórmula  $Ni_x Fe_{2y} Zn_z O_{(3y+x+z)\pm\delta}$ , en la que x es aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,99, y es aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,8, z es aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,3 y  $\delta$  es 0 a 0,3, prensar la mezcla y sinterizar la mezcla.

60 Otro aspecto adicional de la invención es proporcionar una celda electrolítica para producir un metal. La celda incluye un baño de una sal fundida que comprende un electrolito y un óxido del metal a recoger, un cátodo y un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la presente invención.

65 Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un método para producir aluminio de pureza comercial utilizando un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la presente invención.

## ES 2 283 328 T3

Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a personas expertas en la técnica por la siguiente descripción detallada.

5 La figura 1 es una vista en sección, parcialmente esquemática, de una celda electrolítica para la producción de aluminio que incluye un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de equilibrio ternario que ilustra intervalos de óxidos de níquel, hierro y zinc utilizados en composiciones de ánodos inertes de acuerdo con una realización de la presente invención.

10 La figura 3 es un diagrama de equilibrio ternario que indica las cantidades de óxidos de níquel, hierro y zinc utilizados en composiciones específicas de ánodos inertes de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

15 La figura 4 es una gráfica que muestra ejemplos de los porcentajes en peso de metales disueltos en un baño de una sal usado típicamente en una celda de producción de aluminio después de exponer al baño de la sal composiciones de ánodos que contienen óxido de níquel, óxido de hierro y cantidades variables de óxido de zinc.

20 Las figuras 5 y 6 son gráficas que muestran ejemplos de los porcentajes en peso de óxidos disueltos en un baño de una sal usado típicamente en una celda de reducción electrolítica de aluminio después de exponer al baño de la sal a composiciones de ánodos que contienen óxido de níquel, óxido de hierro y cantidades variables de óxido de zinc.

La figura 7 es una gráfica de curvas de nivel de óxidos NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO disueltos en un baño estándar de una sal para la reducción de aluminio, para composiciones variables de materiales de ánodos de Ni-Fe-Zn-O.

25 La figura 8 es una gráfica de curvas de nivel en un baño estándar de una sal para la reducción de aluminio, para composiciones variables de materiales de ánodos de Ni-Fe-Zn-O.

30 La figura 1 ilustra esquemáticamente una celda electrolítica para la producción de aluminio que incluye un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con una realización de la presente invención. La celda incluye un crisol interior 10 dentro de un crisol de protección 20. En el crisol interior 10 está contenido un baño criolítico 30 y el baño 30 va provisto de un cátodo 40. En el baño 30 está situado un ánodo inerte 50 de cerametal. Un tubo 60 de alimentación de alúmina se extiende parcialmente dentro del crisol interior 10 por encima del baño 30. El cátodo 40 y el ánodo inerte 50 están separados una distancia 70, conocida como distancia ánodo-cátodo (ACD). El aluminio 80 producido durante un ensayo se deposita sobre el cátodo 40 y sobre el fondo del crisol 10. Además de la producción de aluminio, los ánodos inertes de cerametal de la invención también pueden ser útiles para producir otros metales, como plomo, magnesio, zinc, zirconio, titanio, litio, calcio, silicio, bario, estroncio, escandio, niobio, vanadio, tántalo, estaño, germanio, indio, hafnio, molibdeno, etc., por reducción electrolítica de un óxido u otra sal del metal.

35 En la presente memoria, el término “ánodo inerte” significa un ánodo sustancialmente no consumible que tiene resistencia satisfactoria a la corrosión y estabilidad satisfactoria durante el proceso de producción de aluminio. Por lo menos una parte del ánodo inerte comprende el material de cerametal de la presente invención. Por ejemplo, el ánodo inerte puede estar hecho totalmente del presente material de cerametal o el ánodo inerte puede comprender un recubrimiento o capa exterior del material de cerametal sobre un núcleo central. Cuando el cerametal está como recubrimiento exterior, preferiblemente tiene un espesor de 0,1 a 50 mm, más preferiblemente de 1 a 10 ó 20 mm.

45 En la presente memoria, el término “aluminio de pureza comercial” significa aluminio que satisface los estándares comerciales de pureza tras su producción mediante un proceso de reducción electrolítica. El aluminio de pureza comercial producido con los ánodos inertes de cerametal de la presente invención comprende preferiblemente un máximo de 0,2 por ciento en peso de Fe, 0,1 por ciento en peso de Cu y 0,034 por ciento en peso de Ni. En una realización más preferida, el aluminio de pureza comercial comprende un máximo de 0,15 por ciento en peso de Fe, 0,034 por ciento en peso de Cu y 0,03 por ciento en peso de Ni. En una realización particularmente preferida, el aluminio de pureza comercial comprende un máximo de 0,13 por ciento en peso de Fe, 0,03 por ciento en peso de Cu y 0,03 por ciento en peso de Ni. El aluminio de pureza comercial también satisface preferiblemente los siguientes estándares de porcentajes en peso de otros tipos de impurezas: 0,2% máximo de Si, 0,03% máximo de Zn y 0,034% máximo de Co. Preferiblemente los niveles de impurezas de Zn y Co se mantienen por debajo de 0,03 por ciento en peso, para cada impureza. El nivel de impureza de Si se mantiene más preferiblemente por debajo de 0,15 ó 0,10 por ciento en peso.

50 Las composiciones de los ánodos inertes de la presente invención comprenden típicamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en peso de por lo menos una fase cerámica y aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de por lo menos una fase metálica. Preferiblemente la fase cerámica constituye aproximadamente 80 a aproximadamente 90 por ciento en peso del cerametal y la fase metálica constituye aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso. Se ha de indicar que, en todos los intervalos o límites numéricos especificados en la presente memoria, se considera que todos los números dentro del intervalo o límite que incluyen todas las fracciones o decimales entre su mínimo y máximo especificados están designados y descritos por esta descripción.

65 La fase cerámica comprende preferiblemente óxidos de hierro, níquel y zinc. La fase cerámica tiene la fórmula Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2y</sub>Zn<sub>z</sub>O<sub>(3y+x+z)±δ</sub> en la que x es 0,2 a 0,99, y es 0,0001 a 0,8 y z es 0,0001 a 0,3. En la fórmula anterior, la estequiometría del oxígeno no es necesariamente igual a 3y+x+z sino que puede cambiar ligeramente por encima o

## ES 2 283 328 T3

debajo en un factor  $\delta$ , dependiendo, por ejemplo, de las condiciones de calcinación. El valor de  $\delta$  puede variar de 0 a aproximadamente 0,3, preferiblemente de 0 a aproximadamente 0,2.

5 En una realización preferida, la fase cerámica comprende óxidos de hierro, níquel y zinc. En esta realización, la fase cerámica comprende óxidos de níquel, hierro y zinc y tiene la fórmula  $Ni_xFe_{2y}Zn_zO_{(3y+x+z)\pm\delta}$  en la que x es la fracción molar de NiO, y es la fracción molar de  $Fe_2O_3$  y z es la fracción molar de ZnO.

10 En esta realización, la fracción molar de NiO varía típicamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,99, la fracción molar de  $Fe_2O_3$  varía típicamente de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,8 y la fracción molar de ZnO varía típicamente de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,3. En una composición preferida, la fracción molar de NiO varía de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,8, la fracción molar de  $Fe_2O_3$  varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,499 y la fracción molar de ZnO varía de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,26. En una composición más preferida, la fracción molar de NiO varía de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,65, la fracción molar de  $Fe_2O_3$  varía de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,49 y la fracción molar de ZnO varía de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,22.

20 La tabla 1 relaciona los intervalos típicos, preferidos y más preferidos de las fracciones molares de NiO,  $Fe_2O_3$  y ZnO. Las fracciones molares indicadas se deben multiplicar por 100 para indicar porcentajes en moles. Dentro de estos intervalos, se reduce significativamente la solubilidad de los óxidos constituyentes en un baño electrolítico. Se cree que una menor solubilidad de los óxidos en el baño electrolítico mejora la pureza del aluminio producido en el baño.

TABLA 1

25 *Fracciones molares de NiO,  $Fe_2O_3$  y ZnO*

|                | NiO       | $Fe_2O_3$  | ZnO        |
|----------------|-----------|------------|------------|
| 30 Típicas     | 0,2-0,99  | 0,0001-0,8 | 0,0001-0,3 |
| Preferidas     | 0,45-0,8  | 0,05-0,499 | 0,001-0,26 |
| Más preferidas | 0,45-0,65 | 0,2-0,49   | 0,001-0,22 |

35 La figura 2 es un diagrama de equilibrio ternario que ilustra los intervalos típicos, preferidos y más preferidos de los materiales NiO,  $Fe_2O_3$  y ZnO de partida usados para fabricar composiciones de ánodos inertes de acuerdo con esta realización de la presente invención. Aunque los porcentajes en moles ilustrados en la figura 2 se basan en los materiales NiO,  $Fe_2O_3$  y ZnO de partida, se pueden usar como materiales de partida otros óxidos de níquel, hierro y zinc u otros compuestos que formen óxidos tras su calcinación.

40 La tabla 2 relaciona materiales ternarios de Ni-Fe-Zn-O que pueden ser adecuados para uso como fase cerámica de los presentes ánodos inertes de cerametal, así como algunos materiales comparativos. Además de las fases relacionadas en la tabla 2, pueden estar presentes cantidades menores o trazas de otras fases.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 328 T3

TABLA 2  
Composiciones de Ni-Fe-Zn-O

| Muestra | Composición nominal   | Porcentaje en peso elemental medido de Fe - Ni - Zn | Tipos estructurales (determinados por XRD)                    |
|---------|---|---|---|
| 5412    | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | 48 - 23,0 - 0,15                                    | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| 5324    | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + NiO                                  | 34 - 36 - 0,06                                      | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO                        |
| E4      | Zn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,95</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 43 - 22 - 1,4                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| E3      | Zn <sub>0,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>      | 43 - 20 - 2,7                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| E2      | Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 40 - 15 - 5,9                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| E1      | Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>  | 45 - 18 - 7,8                                       | NiFe <sub>2</sub> O   |
| E       | Zn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>      | 45 - 12 - 13  | (ZnNi)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnO <sup>S</sup>       |
| F       | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | 43 - 0,03 - 24                                      | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnO                        |
| H       | Zn <sub>0,5</sub> NiFe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>                    | 33 - 23 - 13  | (ZnNi)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO <sup>S</sup>       |
| J       | Zn <sub>0,5</sub> Ni <sub>1,5</sub> FeO <sub>4</sub>                    | 26 - 39 - 10  | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO                        |
| L       | ZnNiFeO <sub>4</sub>  | 22 - 23 - 27  | (ZnNi)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO <sup>S</sup> , ZnO |
| ZD6     | Zn <sub>0,05</sub> Ni <sub>1,05</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>  | 40 - 24 - 1,3                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| ZD5     | Zn <sub>0,1</sub> Ni <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>    | 29 - 18 - 2,3                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| ZD3     | Zn <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,94</sub> Fe <sub>1,88</sub> O <sub>4</sub> | 43 - 23 - 3,2                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                              |
| ZD1     | Zn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>   | 40 - 20 - 11  | (ZnNi)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                          |
| DH      | Zn <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,96</sub> Fe <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>  | 42 - 23 - 4,9                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO                        |
| DI      | Zn <sub>0,08</sub> Ni <sub>1,17</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>  | 38 - 30 - 2,4                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO                        |
| DJ      | Zn <sub>0,17</sub> Ni <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>   | 36 - 29 - 4,8                                       | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO                        |
| BC2     | Zn <sub>0,33</sub> Ni <sub>0,67</sub> O                                 | 0,11 - 52 - 25                                      | NiO <sup>S</sup>  |

(<sup>S</sup>) significa pico desplazado

La figura 3 es un diagrama de equilibrio ternario que ilustra las cantidades de los materiales NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO de partida usados para preparar las composiciones relacionadas en la tabla 2, que se pueden usar como fase(s) cerámica(s) de ánodos inertes de cerametal. Dichos ánodos inertes se pueden usar, a su vez, para producir aluminio de pureza comercial de acuerdo con la presente invención.

Las composiciones de Ni-Fe-Zn-O relacionadas en la tabla 2 y mostradas en la figura 3 se pueden preparar y ensayar como sigue. Se pueden sintetizar polvos de los óxidos mediante un proceso químico húmedo o mediante procesos comerciales tradicionales. Los productos químicos de partida incluyen uno o una mezcla de óxidos, cloruros, acetatos, nitratos, tartratos, citratos y sulfatos de Ni, Fe y Zn. Dichos precursores se pueden conseguir comercialmente de diversos suministradores, como Aldrich y Fisher. Se puede preparar una solución homogénea disolviendo las cantidades deseadas de los productos químicos en agua desionizada. Se ajusta el pH de la solución a 6-9 añadiendo hidróxido amónico y agitando. Se prefiere un pH de 7 a 8. La solución viscosa se seca en una estufa, secador de liofilización, secador de pulverización, etc. El sólido seco resultante es amorfo. Se obtienen polvos cristalinos de los óxidos después de calentar el sólido seco, por ejemplo, a una temperatura de 600 a 800°C, durante 2 horas. Después los polvos de los óxidos se prensan uniaxial o isostáticamente para formar gránulos a una presión de 69 a 207 MPa, típicamente de 138 MPa. Los gránulos prensados se sinterizan en aire a una temperatura de 1.000-1.500°C, típicamente de 1.200°C, durante 2-4 horas. Se puede analizar la estructura cristalina y la composición de los gránulos de los óxidos sinterizados por técnicas de difracción de rayos X (XRD) y plasma acoplado inductivamente (ICP).

## ES 2 283 328 T3

Se ensayó la solubilidad de composiciones de fases cerámicas de Ni-Fe-Zn-O. Se midió la solubilidad de cada mezcla cerámica manteniendo a 960°C durante 96 horas aproximadamente 3 gramos de gránulos de óxidos sinterizados en 160 gramos de un baño estándar de sal criolítica fundida. El baño estándar de la sal estaba contenido en un crisol de platino y se había preparado mezclando NaF, AlF<sub>3</sub>, criolita de Groenlandia, CaF<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de modo que la relación NaF/AlF<sub>3</sub> era 1,1 y cada uno de los porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaF<sub>2</sub> era 5 por ciento en peso. En estos experimentos, se circuló aire seco sobre el baño de sal a un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min, así como también se burbujeó periódicamente aire seco en la sal fundida para mantener condiciones oxidantes. Se sacaron periódicamente muestras del fundido para realizar análisis químico del baño.

La figura 4 muestra niveles de impurezas de Fe, Zn y Ni medidos periódicamente en la composición E3. Después de 50 horas, la solubilidad de Fe fue 0,075 por ciento en peso, que se traduce en una solubilidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,1065 por ciento en peso. La solubilidad de Zn fue 0,008 por ciento en peso, que corresponde a una solubilidad de ZnO de 0,010 por ciento en peso. La solubilidad de Ni fue 0,004 por ciento en peso, que se traduce en una solubilidad de NiO de 0,005 por ciento en peso.

Cuando se usa el método de ensayo de solubilidad antes mencionado, el porcentaje en peso de óxidos disueltos totales es preferiblemente menor que 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente menor que 0,08 por ciento en peso. La cantidad de óxidos disueltos totales, esto es, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO, medida por el procedimiento antes mencionado, se define en la presente memoria como "solubilidad en el baño de una celda Hall". La solubilidad en el baño de una celda Hall de las presentes composiciones es preferiblemente menor que la solubilidad de ferrita de níquel estequiométrica.

La tabla 3 relaciona la composición nominal de cada muestra de la fase cerámica ensayada, el porcentaje medio en peso de metal disuelto (Fe, Ni y Zn) en el baño electrolítico y el porcentaje medio en peso de óxido disuelto (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO) en el baño electrolítico. Los niveles de metales y óxidos disueltos se determinaron después de que la composición del baño alcanzara la saturación con los componentes de las muestras de óxidos. Los resultados también se expresan como valores de saturación de óxidos en el baño. El contenido de óxidos disueltos totales del baño es la suma de los valores de saturación de los óxidos, siendo deseable un contenido bajo de óxidos disueltos totales.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3  
Solubilidad de la fase cerámica en un baño estándar de sal a 960°C

| Composición nominal   | Muestra  | Porcentaje medio en peso de metales disueltos |         |         |         | Porcentaje medio en peso de óxidos disueltos |        |       |        |
|---|----------|---|---------|---------|---------|--|--------|-------|--------|
|   |          | Fe  | Ni      | Zn      | ZnO     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | NiO    | ZnO   | Total  |
|   |          | NiO   | 0,014*  | 0,032   | <0,004* | 0,041  | 0,020* | 0,041 | 0,006* |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,097    | na  | na      | 0,003*  | 0,139   | 0,003*                                       | 0,006* | 0,148 |        |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | 5412 (D) | 0,052   | 0,009   | 0,004   | 0,011   | 0,074  | 0,005* | 0,090 |        |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + NiO                                  | 5324     | 0,033   | 0,018   | <0,004* | 0,023   | 0,047  | 0,006* | 0,076 |        |
| ZnO   | Y        | na  | na      | 0,082   | 0,003*  | 0,020*                                       | 0,102  | 0,125 |        |
| ZnO   | Y        | na  | na      | 0,085   | 0,003*  | 0,020*                                       | 0,106  | 0,129 |        |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | F        | 0,075   | na      | 0,039   | 0,003*  | 0,107  | 0,049  | 0,159 |        |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | F        | 0,087   | <0,001* | 0,052   | <0,001  | 0,124  | 0,065  | 0,190 |        |
| Ni <sub>0,67</sub> Zn <sub>0,33</sub> O                                 | BC2      | na  | 0,033   | 0,053   | 0,042   | 0,020*                                       | 0,066  | 0,128 |        |
| Ni <sub>0,67</sub> Zn <sub>0,33</sub> O                                 | BC2      | na  | 0,011   | 0,056   | 0,014   | 0,020*                                       | 0,070  | 0,104 |        |
| Ni <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | E        | 0,086   | 0,002   | 0,031   | 0,003   | 0,123  | 0,038  | 0,164 |        |
| Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> Fe <sub>1,90</sub> O <sub>4</sub> | E1       | 0,086   | 0,005   | 0,022   | 0,006   | 0,123  | 0,027  | 0,156 |        |
| Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | E2       | 0,082   | 0,004   | 0,018   | 0,005   | 0,117  | 0,022  | 0,144 |        |
| Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | E3       | 0,075   | 0,004   | 0,008   | 0,005   | 0,107  | 0,010  | 0,122 |        |
| Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | E4       | 0,070   | 0,004   | 0,005   | 0,006   | 0,100  | 0,006  | 0,112 |        |
| NiZnFeO <sub>4</sub>  | L        | 0,006   | 0,004   | 0,102   | 0,005   | 0,009  | 0,127  | 0,141 |        |

Tabla 3 (continuación)

| Composición nominal   | Muestra | Porcentaje medio en peso de metales disueltos |       |       |         | Porcentaje medio en peso de óxidos disueltos |        |         |        | Total |
|---|---------|---|-------|-------|---------|--|--------|---------|--------|-------|
|   |         | Fe  | Ni    | Zn    | ZnO     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | NiO    | ZnO     | Total  |       |
| NiZn <sub>0,5</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>                    | H       | 0,018   | 0,011 | 0,052 | 0,065   | 0,026  | 0,014  | 0,065   | 0,105  |       |
| Ni <sub>1,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> FeO <sub>4</sub>                    | J       | 0,011   | 0,007 | 0,029 | 0,036   | 0,016  | 0,009  | 0,036   | 0,061  |       |
| Ni <sub>1,05</sub> Zn <sub>0,05</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>  | ZD6     | 0,049   | 0,004 | 0,008 | 0,008   | 0,070  | 0,004  | 0,008   | 0,085  |       |
| NiFe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> + 5% ZnO                             | -       | 0,054   | 0,005 | 0,014 | 0,017** | 0,077**                                      | 0,006  | 0,017** | 0,100  |       |
| Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,12</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>  | -       | 0,034   | 0,008 | 0,014 | 0,018   | 0,049  | 0,010  | 0,018   | 0,077  |       |
| Ni <sub>0,94</sub> Zn <sub>0,12</sub> Fe <sub>1,88</sub> O <sub>4</sub> | ZD3     | 0,062**                                       | 0,005 | 0,010 | 0,012   | 0,089**                                      | 0,006  | 0,012   | >0,107 |       |
| Ni <sub>0,94</sub> Zn <sub>0,12</sub> Fe <sub>1,88</sub> O <sub>4</sub> | ZD3     | 0,044**                                       | 0,005 | 0,019 | 0,024   | 0,063**                                      | 0,006  | 0,024   | >0,093 |       |
| Ni <sub>1,17</sub> Zn <sub>0,08</sub> Fe <sub>1,50</sub> O <sub>4</sub> | DI      | 0,019   | 0,012 | 0,009 | 0,011   | 0,027  | 0,015  | 0,011   | 0,053  |       |
| Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,50</sub> Fe <sub>1,50</sub> O <sub>4</sub> | ZD1     | 0,052   | 0,065 | 0,042 | 0,052   | 0,074  | 0,008  | 0,052   | 0,134  |       |
| Ni <sub>1,10</sub> Zn <sub>0,17</sub> Fe <sub>1,50</sub> O <sub>4</sub> | DJ      | 0,024   | 0,004 | 0,014 | 0,017   | 0,034  | 0,005  | 0,017   | 0,056  |       |
| Ni <sub>0,96</sub> Zn <sub>0,17</sub> Fe <sub>1,50</sub> O <sub>4</sub> | DH      | 0,044   | 0,007 | 0,022 | 0,027   | 0,063  | 0,009  | 0,027   | 0,099  |       |
| Ni <sub>1,10</sub> Zn <sub>0,10</sub> Fe <sub>1,80</sub> O <sub>4</sub> | ZD5     | 0,039   | 0,06  | 0,012 | 0,015   | 0,056  | 0,0076 | 0,015   | 0,079  |       |

na no analizado

\* nivel de fondo de la sal

\*\* no se alcanzó la saturación después de 96 horas

## ES 2 283 328 T3

Las figuras 5 y 6 ilustran gráficamente la cantidad de óxidos disueltos en muestras que comprenden cantidades variables de NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO. Las composiciones mostradas en la figura 5 exhiben disolución de óxidos muy baja, particularmente en composiciones que contienen 1 a 30 por ciento en moles de ZnO. Concentraciones de óxido de zinc de 5 a 25 por ciento en moles exhiben una solubilidad de óxidos extremadamente baja. Las composiciones ilustradas en la figura 5 están en la recta que va desde el punto BC2 al punto D en la figura 3. Las composiciones mostradas en la figura 6 exhiben mayor solubilidad de los óxidos que las composiciones de la figura 5. Las composiciones de la figura 6 están en la recta de la espina que va desde el punto F al punto D en la figura 3. Al contrario que las composiciones que están en la recta BC2-D, las que están en la recta D-F no exhiben mínimo de solubilidad de óxidos, como se ilustra en la figura 6. El contenido de óxidos disueltos totales del baño se incrementa cuando la composición del óxido se desplaza desde NiF<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las composiciones de óxidos mejoradas de la presente invención que exhiben una solubilidad sustancialmente baja en el electrolito se muestran en las regiones de composiciones de la figura 2.

Se usó software disponible comercialmente (JMP) para ajustar curvas de nivel de los resultados de solubilidades relacionados en la tabla 3. La figura 7 es una gráfica de curvas de nivel de óxidos disueltos totales (NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO) para composiciones cerámicas que comprenden cantidades variables de NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO. En la figura 7 se ilustra una región en la que el nivel de óxidos disueltos totales es menor que 0,10 por ciento en peso, así como una región en la que el nivel de óxidos disueltos totales es menor que 0,075 por ciento en peso.

La figura 8 es una gráfica de curvas de nivel de NiO disuelto correspondiente a composiciones de la fase cerámica que comprenden cantidades variables de NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO. Como se muestra en el vértice inferior derecho del diagrama de la figura 8, las composiciones cerámicas que son ricas en NiO dan los niveles más altos de NiO disuelto. Por ejemplo, en la figura 8 se ilustran regiones en las que los niveles de NiO disuelto son mayores que 0,025, 0,030, 0,035 y 0,040 por ciento en peso. Dichos niveles altos de NiO disuelto son particularmente desventajosos durante la producción de aluminio de pureza comercial porque los estándares de pureza comercial que dictan las cantidades máximas permisibles de impurezas de níquel son muy estrictos, por ejemplo, 0,03 ó 0,34 por ciento máximo en peso de Ni. Las composiciones preferidas de la fase cerámica de la presente invención no sólo exhiben solubilidades sustancialmente reducidas de óxidos totales sino que también exhiben solubilidades sustancialmente reducidas de NiO.

Además de los materiales de la fase cerámica antes mencionados, los ánodos inertes de cerametal de la presente invención incluyen por lo menos un fase metálica. La fase metálica puede ser continua o discontinua y preferiblemente comprende un metal base y por lo menos un metal noble. Cuando la fase metálica es continua, forma una red o esqueleto interconectado que puede incrementar sustancialmente la conductividad eléctrica del ánodo de cerametal. Cuando la fase metálica es discontinua, partículas discretas del metal están rodeadas, al menos parcialmente, por la(s) fase(s) cerámica(s), lo cual puede incrementar la resistencia del ánodo de cerametal a la corrosión.

Los metales base preferidos de la fase metálica son cobre y plata. Sin embargo, se pueden usar opcionalmente otros metales para reemplazar todo o parte del cobre o plata. Además, con el metal base de la fase metálica se pueden alear metales adicionales, como Co, Ni, Fe, Al, Sn, Nb, Ta, Cr, Mo, W, etc. Dichos metales base se pueden proporcionar a partir de polvos individuales o aleados de los metales o como óxidos u otros compuestos de dichos metales, por ejemplo, CuO, Cu<sub>2</sub>O, etc.

El metal noble de la fase metálica comprende preferiblemente por lo menos un metal seleccionado de Ag, Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Ir y Os. Más preferiblemente, el metal noble comprende Ag, Pt, Au y/o Rh. Lo más preferiblemente, el metal noble comprende Ag, Pd o una combinación de estos. El metal noble se puede proporcionar a partir de polvos individuales o aleados de los metales o como óxidos u otros compuestos de dichos metales, por ejemplo, óxido de plata, óxido de paladio, etc.

Preferiblemente la fase metálica comprende aproximadamente 70 a aproximadamente 99,95 por ciento en peso del metal base y aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30 por ciento en peso del(de los) metal(es) noble(s). Más preferiblemente, la fase metálica comprende aproximadamente 90 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso del metal base y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso del(de los) metal(es) noble(s).

Los tipos y cantidades de metal base y metal(es) noble(s) contenidos en la fase metálica del ánodo inerte se seleccionan para evitar sustancialmente corrosión, disolución o reacción no deseada de los electrodos inertes y soportar las altas temperaturas a las que se están sometidos los electrodos inertes durante el proceso de reducción electrolítica del metal. Por ejemplo, en la producción electrolítica de aluminio, la celda de producción funciona típicamente a temperaturas de fusión sostenidas superiores a 800°C, usualmente a temperaturas de 900-980°C. En consecuencia, los ánodos inertes usados en dichas celdas deben tener preferiblemente puntos de fusión superiores a 800°C, más preferiblemente superiores a 900°C y óptimamente superiores a aproximadamente 1.000°C.

En una realización de la invención, la fase metálica del ánodo comprende cobre como metal base y una cantidad relativamente pequeña de plata como metal noble. En esta realización, el contenido de plata es preferiblemente menor que aproximadamente 10 ó 15 por ciento en peso. Por ejemplo, la plata puede constituir aproximadamente 0,2 a aproximadamente 9 por ciento en peso o puede constituir aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 por ciento en peso, siendo cobre el resto. Combinando dichas cantidades relativamente pequeñas de Ag con dichas cantidades relativamente grandes de Cu, se incrementa significativamente el punto de fusión de la fase formada por la aleación de Cu-Ag. Por ejemplo, una aleación que comprenda 95 por ciento en peso de Cu y 5 por ciento en peso de Ag tiene un punto de fusión de aproximadamente 1.000°C mientras que una aleación que comprenda 90 por ciento en peso de

## ES 2 283 328 T3

Cu y 10 por ciento en peso de Ag forma un eutéctico que tiene un punto de fusión de aproximadamente 780°C. Esta diferencia en los puntos de fusión es particularmente significativa cuando se han de usar aleaciones como parte de ánodos inertes en celdas de reducción electrolítica de aluminio, que funcionan típicamente a temperaturas de fusión mayores que 800°C.

En otra realización de la invención, la fase metálica comprende cobre como metal base y una cantidad relativamente pequeña de paladio como metal noble. En esta realización, el contenido de Pd es preferiblemente menor que aproximadamente 20 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso.

En una realización adicional de la invención, la fase metálica comprende plata como metal base y una cantidad relativamente pequeña de paladio como metal noble. En esta realización, el contenido de Pd es preferiblemente menor que aproximadamente 50 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30 por ciento en peso y óptimamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso. Alternativamente, se puede usar plata sola como fase metálica del ánodo.

En otra realización de la invención, la fase metálica del ánodo comprende Cu, Ag y Pd. En esta realización, las cantidades de Cu, Ag y Pd se seleccionan preferiblemente para proporcionar una aleación que tenga un punto de fusión superior a 800°C, más preferiblemente superior a 900°C y óptimamente superior a aproximadamente 1.000°C. El contenido de plata es preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la fase metálica mientras que el contenido de Pd es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso. Más preferiblemente, el contenido de Ag es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de la fase metálica y el contenido de Pd es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso. La relación ponderal de Ag a Pd es preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los tipos y cantidades de metal base y metales nobles contenidos en la fase metálica se seleccionan de modo que el material resultante forme por lo menos una fase aleada que tenga un punto de fusión mayor que el punto de fusión eutéctica del sistema de la aleación particular. Por ejemplo, como se ha discutido anteriormente en relación con el sistema binario de aleación de Cu-Ag, se debe controlar la cantidad de la adición de Ag para incrementar sustancialmente el punto de fusión por encima del punto de fusión eutéctica de la aleación de Cu-Ag. Se pueden añadir otros metales nobles, como Pd, etc., al sistema binario de aleación de Cu-Ag en cantidades controladas para producir aleaciones que tengan puntos de fusión superiores a los puntos de fusión eutéctica de las aleaciones. Así, se pueden producir aleaciones binarias, ternarias, cuaternarias, etc., de acuerdo con la presente invención que tengan puntos de fusión suficientemente altos para uso como parte de electrodos inertes de cerametal en celdas de producción electrolítica de un metal.

Los presentes ánodos inertes de cerametal se pueden formar mediante técnicas tales como sinterización de polvos, procesamiento de sol-gel, moldeo en barbotina y formación por rociado. Preferiblemente, los ánodos inertes se forman mediante técnicas de polvos, en las que se presanan y sinterizan polvos que comprenden los óxidos y metales. El ánodo inerte puede comprender un componente monolítico de dichos materiales. Alternativamente, el ánodo inerte puede comprender un sustrato que tiene por lo menos un recubrimiento o capa exterior del presente material de cerametal o puede comprender un núcleo del presente material de cerametal recubierto con un material de composición diferente, como un material cerámico que no incluya una fase metálica o que incluya una cantidad reducida de una fase metálica.

Antes de combinar los polvos cerámicos y metálicos, se pueden mezclar en una mezcladora los polvos cerámicos, como polvos de NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO disponibles comercialmente. Opcionalmente, los polvos cerámicos mezclados pueden ser triturados a un tamaño menor antes de ser transferidos a un horno en el que se calcinan, por ejemplo, durante 12 horas a 1.250°C. La calcinación produce una mezcla compuesta de fases de óxidos, por ejemplo, como la ilustrada en las figuras 2, 3, 9 y 10. Si se desea, la mezcla puede incluir polvos de otros óxidos, como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o metales que formen un óxido, como Al.

La mezcla de óxidos puede ser alimentada a un molino de bolas en el que se tritura a un tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 micrómetros. Las partículas finas de óxidos se mezclan con un aglutinante polimérico y agua para formar una suspensión en un secador de pulverización. La suspensión contiene, por ejemplo, aproximadamente 60 por ciento en peso de sólidos y aproximadamente 40 por ciento en peso de agua. El secado de la suspensión por pulverización produce aglomerados secos de los óxidos que pueden ser transferidos a una mezcladora V y mezclados con polvos metálicos. Alternativamente, los constituyentes óxidos y metálicos pueden ser secados por pulverización juntos. Los polvos metálicos pueden comprender metales sustancialmente puros y aleaciones de estos o pueden comprender óxidos de un metal base y/o un metal noble.

En una realización preferida, se añaden aproximadamente 0,1-10 partes en peso de un aglutinante polimérico orgánico, plastificantes y dispersantes a 100 partes en peso de las partículas cerámicas y metálicas. Aglutinantes adecuados incluyen poli(alcohol vinílico), polímeros acrílicos, poliglicoles, poli(acetato de vinilo), poliisobutileno, policarbonatos, poliestireno, poliacrilatos y mezclas y copolímeros de los mismos. Preferiblemente se añaden aproximadamente 0,3-6 partes en peso del aglutinante a 100 partes en peso de la mezcla de partículas cerámicas y metálicas.

## ES 2 283 328 T3

La mezcla de polvos cerámicos y metálicos se puede enviar a una prensa en la que se prensa isostáticamente, por ejemplo, a una presión de 69 a 414 MPa, formando ánodos. Para muchas aplicaciones es particularmente adecuada una presión de aproximadamente 138 MPa. Las formas prensadas se pueden sinterizar en un horno de atmósfera controlada al que se suministra una mezcla gaseosa de argón-oxígeno, una mezcla gaseosa de nitrógeno-oxígeno u otras mezclas adecuadas. Pueden ser adecuadas temperaturas de sinterización de 1.000-1.400°C. El horno funciona típicamente a 1-350-1.365°C durante 2-4 horas. El proceso de sinterización quema aglutinante polimérico de las formas de ánodos.

El gas suministrado durante la sinterización contiene preferiblemente aproximadamente 5-3.000 ppm, más preferiblemente aproximadamente 5-700 ppm y lo más preferiblemente aproximadamente 10-350 ppm de oxígeno. Concentraciones menores de oxígeno originan un producto que tiene una fase metálica mayor que la deseada y un exceso de oxígeno origina un producto que tiene demasiado de la fase que contiene óxidos metálicos (fase cerámica). El resto de la atmósfera gaseosa comprende preferiblemente un gas, como argón, inerte al metal a la temperatura de reacción.

Sinterizando composiciones de ánodos en una atmósfera de contenido controlado de oxígeno se reduce típicamente la porosidad a niveles aceptables y evita el sangrado de la fase metálica. La atmósfera puede ser predominantemente de argón, con contenidos controlados de oxígeno en el intervalo de 17 a 350 ppm. Los ánodos se pueden sinterizar en un horno tubular a 1.350°C durante 2 horas. Las composiciones de ánodos sinterizados bajo estas condiciones tienen típicamente una porosidad menor que 0,5 por ciento cuando las composiciones se sinterizan en una atmósfera de argón que contiene 70-150 ppm de oxígeno.

El ánodo sinterizado se puede conectar a un miembro soporte eléctricamente conductor adecuado en una celda de producción electrolítica de un metal por medio tales como soldadura, soldadura por difusión, soldadura con latón, sujeción mecánica, cementado, etc. Por ejemplo, el ánodo inerte puede incluir un cerametal como el descrito anteriormente, conectado sucesivamente en serie a una región de transición de mayor contenido metálico y a un extremo de metal o aleación metálica, como níquel o Inconel. Al extremo de metal se puede soldar una varilla de níquel o de aleación de níquel-cromo. La región de transición puede incluir, por ejemplo, cuatro capas de composición progresiva, que varía desde 25 por ciento en peso de Ni en la zona adyacente al extremo de cerametal hasta 50, 75 y 100 por ciento en peso de Ni, siendo el resto la mezcla de polvos de óxidos y metales antes descrita.

De acuerdo con los procedimientos antes descritos se prepararon varias composiciones de ánodos inertes de cerametal que tenían un diámetro de aproximadamente 16 a aproximadamente 50 mm y una longitud de aproximadamente 127 mm. Se evaluaron estas composiciones en una celda de ensayo Hall-Heroult similar a la ilustrada esquemáticamente en la figura 1. Se hizo funcionar la celda durante 100 horas a 950°C con una relación de fluoruro de aluminio a fluoruro sódico en el baño de 1,1 y manteniendo la concentración de alúmina a aproximadamente 7-7,5 por ciento en peso. En la tabla 7 se muestran las composiciones de los ánodos y las concentraciones de impurezas en el aluminio producido por la celda. Los valores de impurezas mostrados en la tabla 7 representan la media de cuatro muestras de ensayo del metal producido tomadas en cuatro puntos diferentes después de las 100 horas del período de ensayo. Las muestras intermedias del aluminio producido tenían constantemente niveles de impurezas por debajo de los niveles finales relacionados.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 7

| Muestra | Composición   | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni     |
|---------|---|-----------|-------|-------|--------|
| 1       | 3Ag-14Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,191 | 0,024 | 0,044  |
| 2       | 3Ag-14Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,26  | 0,012 | 0,022  |
| 3       | 3Ag-14Cu-26,45NiO-56,55Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |           | 0,375 | 0,13  | 0,1    |
| 4       | 3Ag-14Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,49  | 0,05  | 0,085  |
| 5       | 3Ag-14Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,36  | 0,034 | 0,027  |
| 6       | 5Ag-10Cu-43,95NiO-41,05Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |           | 0,4   | 0,06  | 0,19   |
| 7       | 3Ag-14Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,38  | 0,095 | 0,12   |
| 8       | 2Ag-15Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,5   | 0,13  | 0,33   |
| 9       | 2Ag-15Cu-42,9NiO-40,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |           | 0,1   | 0,16  | 0,26   |
| 10      | 3Ag-11Cu-44,46NiO-41,54Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |           | 0,14  | 0,017 | 0,13   |
| 11      | 1Ag-14Cu-27,75NiO-57,25Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |           | 0,24  | 0,1   | 0,143  |
| 12      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,127     | 0,07  | 0,011 | 0,0212 |
| 13      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,168     | 0,22  | 0,04  | 0,09   |
| 14      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,180     | 0,1   | 0,03  | 0,05   |
| 15      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,175     | 0,12  | 0,04  | 0,06   |
| 16      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,203     | 0,08  | 0,02  | 0,1    |
| 17      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,230     | 0,12  | 0,01  | 0,04   |
| 18      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,184     | 0,17  | 0,18  | 0,47   |
| 19      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,193     | 0,29  | 0,044 | 0,44   |
| 20      | 1Ag-14Cu-5ZnO28,08NiO-56,92Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,201     | 0,16  | 0,02  | 0,02   |

Tabla 7 (continuación)

| Muestra | Composición   | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni    |
|---------|---|-----------|-------|-------|-------|
| 21      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,144     | 0,44  | 0,092 | 0,15  |
| 22      | 1Ag-14Cu-5ZnO-28,08NiO-56,92Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,191     | 0,48  | 0,046 | 0,17  |
| 23      | 1Ag-14Cu-5ZnO-28,08NiO-56,92Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,214     | 0,185 | 0,04  | 0,047 |
| 24      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,201     | 0,15  | 0,06  | 0,123 |
| 25      | 1Ag-14Cu-5ZnO-28,08NiO-56,92Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,208     | 0,22  | 0,05  | 0,08  |
| 26      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,201     | 0,18  | 0,03  | 0,08  |
| 27      | 1Ag-14Cu-5ZnO-28,08NiO-56,92Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,252     | 0,21  | 0,05  | 0,08  |
| 28      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,203     | 0,21  | 0,057 | 0,123 |
| 29      | 1Ag-14Cu-27,35NiO-55,95Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO   | 0,251     | 0,12  | 0,03  | 0,043 |
| 30      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,238     | 0,12  | 0,05  | 0,184 |
| 31      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,221     | 0,185 | 0,048 | 0,157 |
| 32      | 1Ag-14Cu-27,35NiO-55,95Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO   | 0,256     | 0,16  | 0,019 | 0,028 |
| 33      | 1Pd-15Cu-40,48Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -43,32NiO-0,2ZnO   | 0,149     | 0,11  | 0,01  | 0,024 |
| 34      | 1Ag-14Cu-27,96NiO-57,04Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,241     | 0,186 | 0,05  | 0,22  |
| 35      | 3Pd-14Cu-42,91NiO-40,09Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0,107     | 0,2   | 0,02  | 0,11  |
| 36      | 1Pt-15Cu-57,12Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26,88NiO          | 0,105     | 0,14  | 0,024 | 0,041 |
| 37      | 1Pd-15Cu-57Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27,8NiO-0,2ZnO       | 0,279     | 0,115 | 0,014 | 0,023 |
| 38      | 1Pd-15Cu-40,48Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -43,32NiO-0,2ZnO   | 0,191     | 0,116 | 0,031 | 0,038 |
| 39      | 1Pd-15Cu-40,48Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -43,32NiO-0,2ZnO   | 0,253     | 0,115 | 0,07  | 0,085 |
| 40      | 0,5Pd-16Cu-43,27NiO-40,43Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,2ZnO | 0,129     | 0,096 | 0,042 | 0,06  |

Tabla 7 (continuación)

| Muestra | Composición   | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni    |
|---------|---|-----------|-------|-------|-------|
| 41      | 0,5Pd-16Cu-43,27NiO-40,43Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,2ZnO                                 | 0,137     | 0,113 | 0,033 | 0,084 |
| 42      | 0,1Pd-0,9Ag-15Cu-43,32NiO-40,48Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,2ZnO                           |           | 0,18  | 0,04  | 0,066 |
| 43      | 0,05Pd-0,95Ag-14Cu-27,9NiO-56,9Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,2ZnO                           | 0,184     | 0,038 | 0,013 | 0,025 |
| 44      | 0,1Pd-0,9Ag-14Cu-27,9NiO-56,9Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,2ZnO                             | 0,148     | 0,18  | 0,025 | 0,05  |
| 45      | 0,1Pd-0,9Ag-14Cu-27,35NiO-55,95Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO                           | 0,142     | 0,09  | 0,02  | 0,03  |
| 46      | 0,05Pd-0,95Ag-14Cu-27,35NiO-55,95Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO                         | 0,160     | 0,35  | 0,052 | 0,084 |
| 47      | 1Ru-14Cu-27,35NiO-55,95Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO                                   | 0,215     | 0,27  | 0,047 | 0,081 |
| 48      | 0,1Pd-0,9Ag-14Cu-55,81Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27,49NiO-1,7ZnO                           | 0,222     | 0,31  | 0,096 | 0,18  |
| 49      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,147     | 0,15  | 0,008 | 0,027 |
| 50      | 0,1Pd-2,7Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-26,9NiO-54,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,66ZnO | 0,180     | 0,17  | 0,03  | 0,049 |
| 51      | 0,1Pd-0,9Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14Cu-25,49NiO-55,81Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,2ZnO   | 0,203     | 0,2   | 0,05  | 0,03  |
| 52      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,279     | 0,27  | 0,06  | 0,36  |
| 53      | 0,1Pd-0,9Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14Cu-25,49NiO-55,81Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO   | 0,179     | 0,07  | 0,023 | 0,02  |
| 54      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,321     | 0,15  | 0,05  | 0,028 |
| 55      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,212     | 0,19  | 0,02  | 0,075 |
| 56      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,194     | 0,13  | 0,01  | 0,02  |
| 57      | 1,0Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14Cu(como CuO)-27,5NiO-55,8Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,7ZnO | 0,202     | 0,12  | 0,023 | 0,03  |
| 58      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    | 0,241     | 0,10  | 0,01  | 0,02  |
| 59      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    |           | 0,070 | 0,005 | 0,007 |
| 60      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO    |           | 0,054 | 0,005 | 0,008 |

Tabla 7 (continuación)

| Muestra | Composición  | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni    |
|---------|--|-----------|-------|-------|-------|
| 61      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,191 | 0,05  | 0,060 |
| 62      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,120 | 0,016 | 0,030 |
| 63      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,110 | 0,011 | 0,033 |
| 64      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,221 | 0,039 | 0,080 |
| 65      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,131 | 0,015 | 0,032 |
| 66      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,089 | 0,006 | 0,014 |
| 67      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,100 | 0,017 | 0,014 |
| 68      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,141 | 0,036 | 0,057 |
| 69      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-7,01Cu(como CuO)-7,01Cu-27,21NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO   |           | 0,830 | 0,019 | 0,017 |
| 70      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,075 | 0,014 | 0,025 |
| 71      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,067 | 0,012 | 0,033 |
| 72      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,073 | 0,007 | 0,017 |
| 73      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,121 | 0,038 | 0,071 |
| 74      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,086 | 0,016 | 0,028 |
| 75      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO* -55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,094 | 0,043 | 0,060 |
| 76      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-7,01Cu(como CuO)-7,01Cu-27,21NiO* -55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,063 | 0,044 | 0,027 |
| 77      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,101 | 0,019 | 0,032 |
| 78      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,085 | 0,017 | 0,027 |
| 79      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,089 | 0,026 | 0,051 |
| 80      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                   |           | 0,071 | 0,016 | 0,027 |

Tabla 7 (continuación)

| Muestra | Composición  | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni    |
|---------|--|-----------|-------|-------|-------|
| 81      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                 |           | 0,086 | 0,044 | 0,058 |
| 82      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-7,01Cu(como CuO)-7,01Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,064 | 0,040 | 0,016 |
| 83      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-7,01Cu(como CuO)-7,01Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,084 | 0,116 | 0,172 |
| 84      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,063 | 0,027 | 0,028 |
| 85      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,223 | 0,094 | 0,122 |
| 86      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,150 | 0,031 | 0,042 |
| 87      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,090 | 0,022 | 0,025 |
| 88      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,068 | 0,023 | 0,029 |
| 89      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,216 | 0,545 | 0,089 |
| 90      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,213 | 0,122 | 0,168 |
| 91      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,21NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,064 | 0,023 | 0,018 |
| 92      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,082 | 0,033 | 0,033 |
| 93      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,173 | 0,112 | 0,122 |
| 94      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,132 | 0,052 | 0,070 |
| 95      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,142 | 0,098 | 0,089 |
| 96      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,100 | 0,023 | 0,017 |
| 97      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,072 | 0,021 | 0,019 |
| 98      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,198 | 0,021 | 0,117 |
| 99      | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,092 | 0,065 | 0,065 |
| 100     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO  |           | 0,131 | 0,044 | 0,045 |

Tabla 7 (continuación)

| Muestra | Composición   | Porosidad | Fe    | Cu    | Ni     |
|---------|---|-----------|-------|-------|--------|
| 101     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,288 | 0,031 | 0,124  |
| 102     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,104 | 0,033 | 0,037  |
| 103     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO               |           | 0,092 | 0,019 | 0,030  |
| 104     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como CuO)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO               |           | 0,121 | 0,048 | 0,057  |
| 105     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,121 | 0,021 | 0,035  |
| 106     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,151 | 0,056 | 0,082  |
| 107     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-7,01Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-7,01Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,253 | 0,081 | 0,092  |
| 108     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,071 | 0,035 | 0,032  |
| 109     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,071 | 0,035 | 0,032  |
| 110     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,131 | 0,045 | 0,0239 |
| 111     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,233 | 0,060 | 0,089  |
| 112     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-3,52Cu(como Cu <sub>2</sub> O)-10,5Cu-27,2NiO-55,24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO |           | 0,111 | 0,036 | 0,365  |
| 113     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,264 | 0,193 | 0,284  |
| 114     | 1,86Ag(como Ag <sub>2</sub> O)-14,02Cu-27,21NiO-55,23Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,68ZnO                              |           | 0,055 | 0,007 | 0,016  |

## ES 2 283 328 T3

Los resultados de la tabla 7 muestran niveles bajos de contaminación en el aluminio producido con los ánodos inertes de cerametal. Además, la velocidad de desgaste del ánodo inerte fue extremadamente baja en cada muestra ensayada. Optimizando los parámetros del proceso y el funcionamiento de la celda se puede mejorar más la pureza del aluminio producido de acuerdo con la invención.

5

Los ánodos inertes son particularmente útiles en celdas electrolíticas para la producción de aluminio que funcionan a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 800-1.000°C. Una celda particularmente preferida funciona a una temperatura de aproximadamente 900-980°C, preferiblemente de aproximadamente 930-970°C. Se pasa una corriente eléctrica entre el ánodo inerte y un cátodo a través de un baño de una sal fundida que comprende un electrolito y un óxido del metal que se ha de recoger. En una celda preferida para la producción de aluminio, el electrolito comprende fluoruro de aluminio y fluoruro sódico y el óxido metálico es alúmina. La relación ponderal de fluoruro sódico a fluoruro de aluminio es aproximadamente 0,7 a 1,25, preferiblemente aproximadamente 1,0 a 1,20. El electrolito también puede contener fluoruro cálcico, fluoruro de litio y/o fluoruro magnésico.

10

Aunque se ha descrito la invención en términos de realizaciones preferidas, se pueden hacer diversos cambios, adiciones y modificaciones sin salirse del alcance de la invención especificado en las siguientes reivindicaciones.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 283 328 T3

### REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de un ánodo inerte de cerametal para uso en un baño de una sal fundida, comprendiendo la composición 50 a 95 por ciento en peso de una fase cerámica que comprende un óxido de níquel, hierro y zinc de fórmula  $Ni_xFe_{2y}Zn_zO_{(3y+x+z)\pm\delta}$  en la que x, y, z son respectivamente las fracciones molares de NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO, y x es 0,2 a 0,99, y es 0,0001 a 0,8, z es 0,0001 a 0,3 y  $\delta$  es 0 a 0,3; y 5 a 50 por ciento en peso de una fase metálica.

10 2. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica constituye aproximadamente 80 a aproximadamente 90 por ciento en peso del cerametal y la fase metálica constituye aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso del cerametal.

15 3. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica comprende además un óxido de cobalto u óxido de aluminio o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica tiene una solubilidad en el baño de una celda Hall menor que 0,1 por ciento en peso de óxidos disueltos totales.

20 5. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica tiene una solubilidad en el baño de una celda Hall menor que 0,08 por ciento en peso de óxidos disueltos totales.

6. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica tiene una solubilidad en el baño de una celda Hall menor que 0,075 por ciento en peso de óxidos disueltos totales.

25 7. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica tiene una solubilidad en el baño de una celda Hall menor que 0,03 por ciento en peso de NiO.

8. La composición de un ánodo inerte de cerametal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase cerámica tiene una solubilidad en el baño de una celda Hall menor que 0,025 por ciento en peso de NiO.

30

35

40

45

50

55

60

65

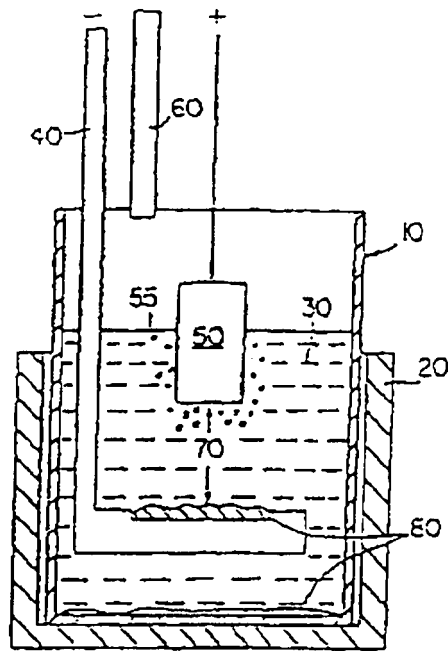


FIG. 1



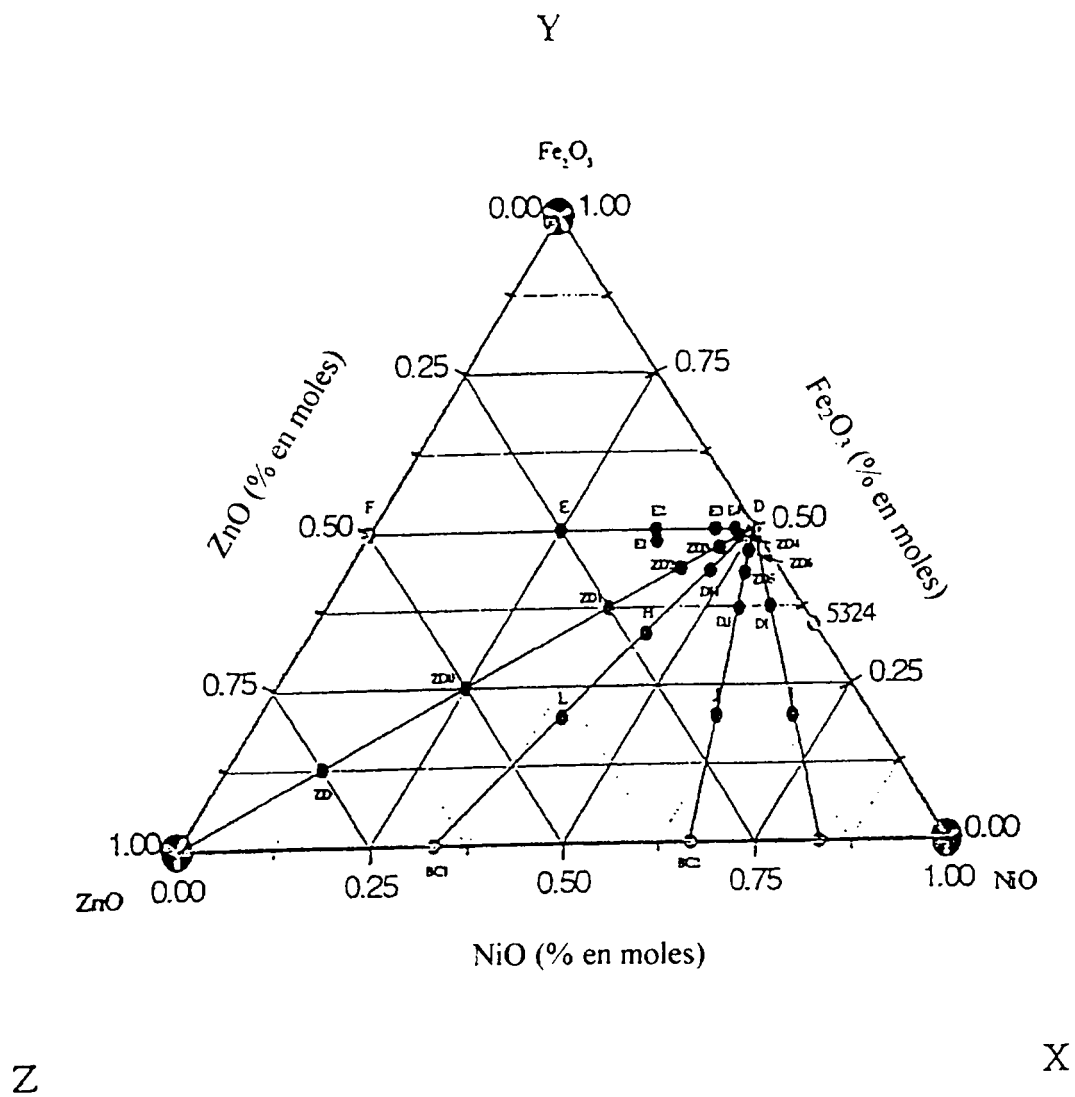


FIG. 3

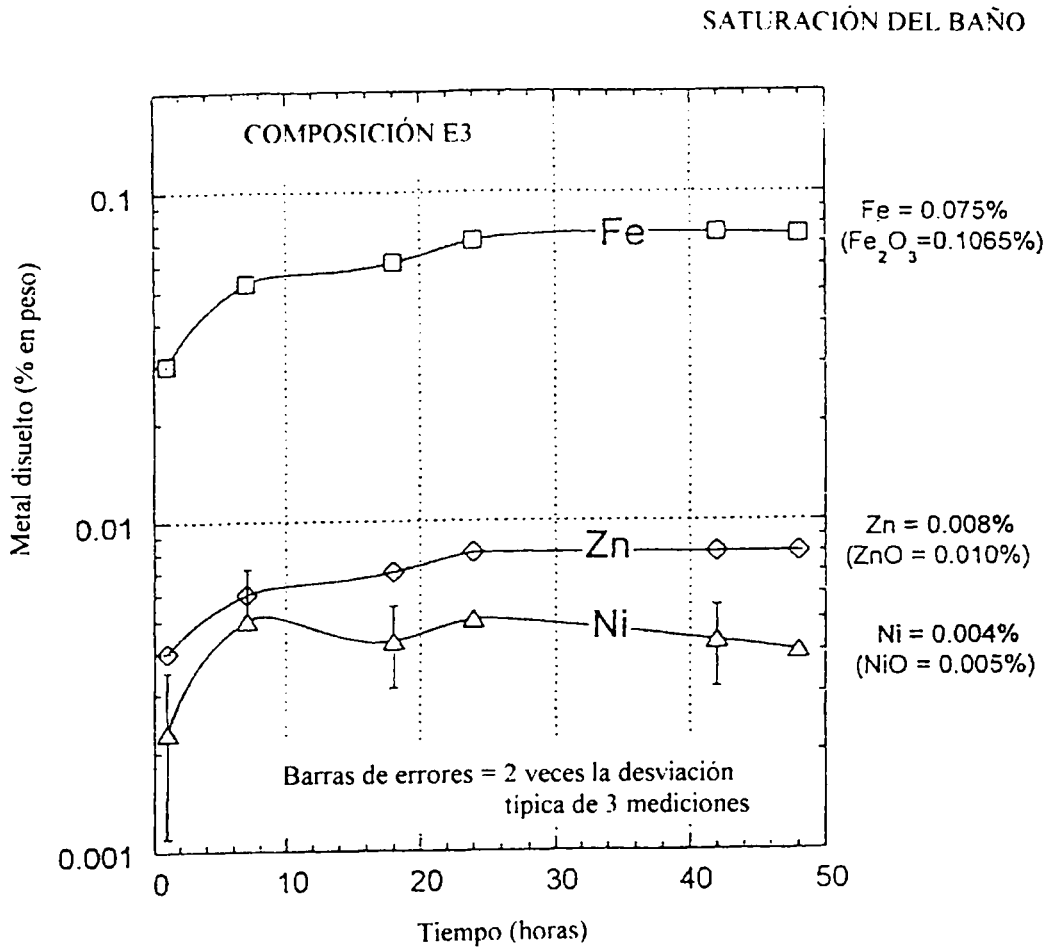


FIG. 4

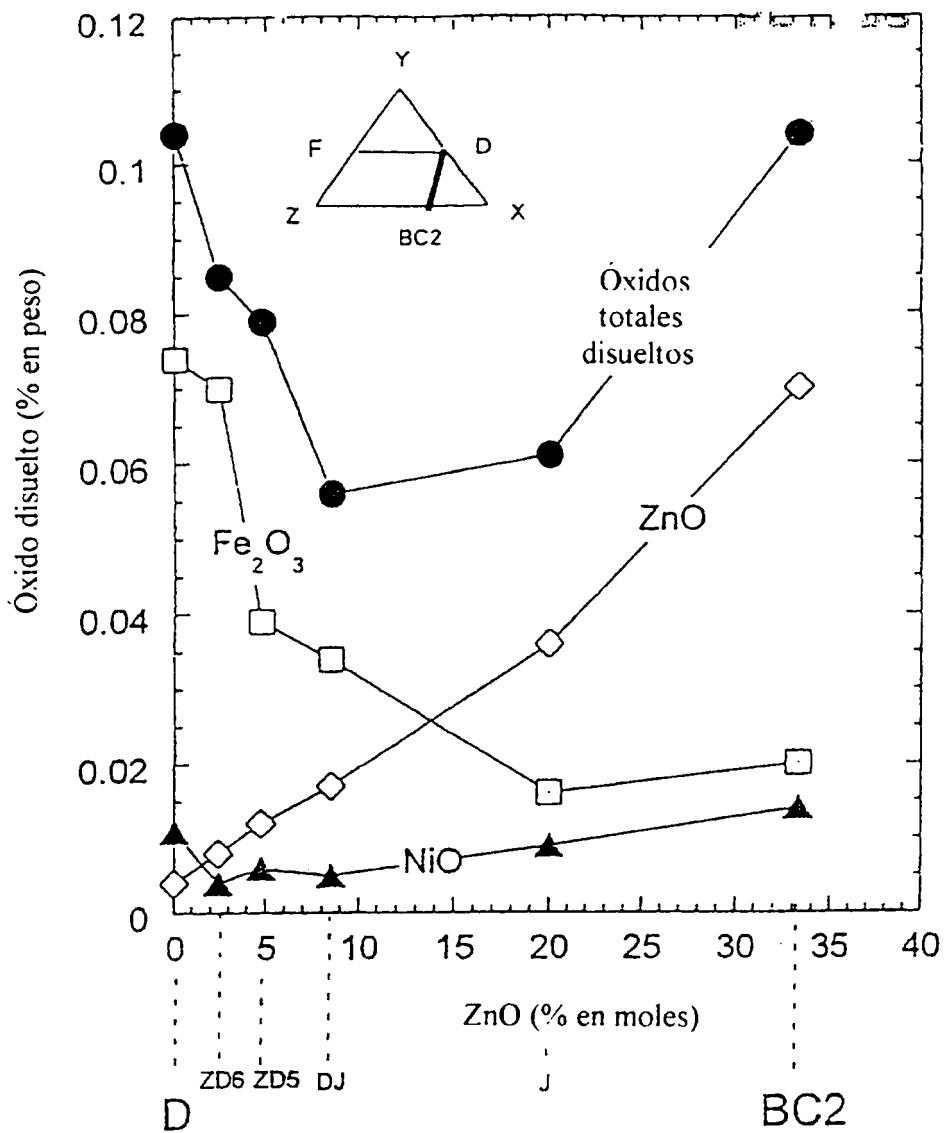


FIG. 5

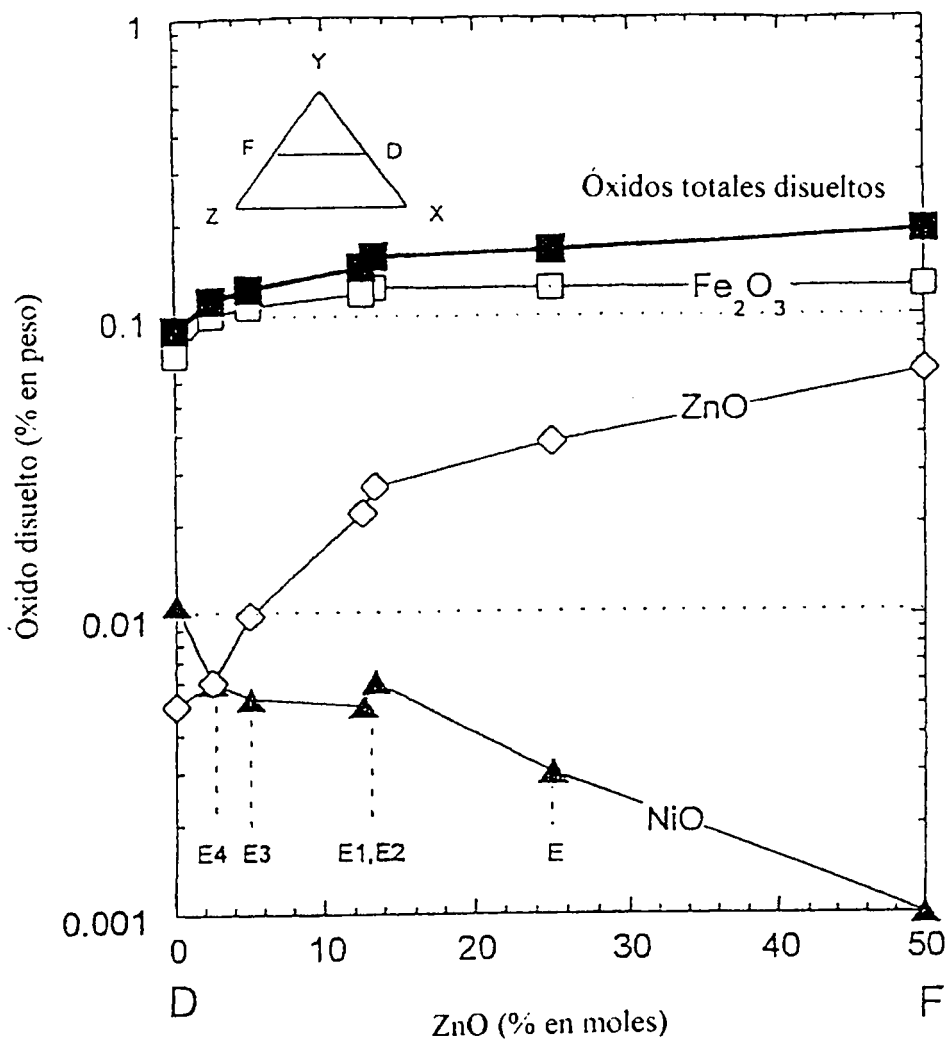


FIG. 6

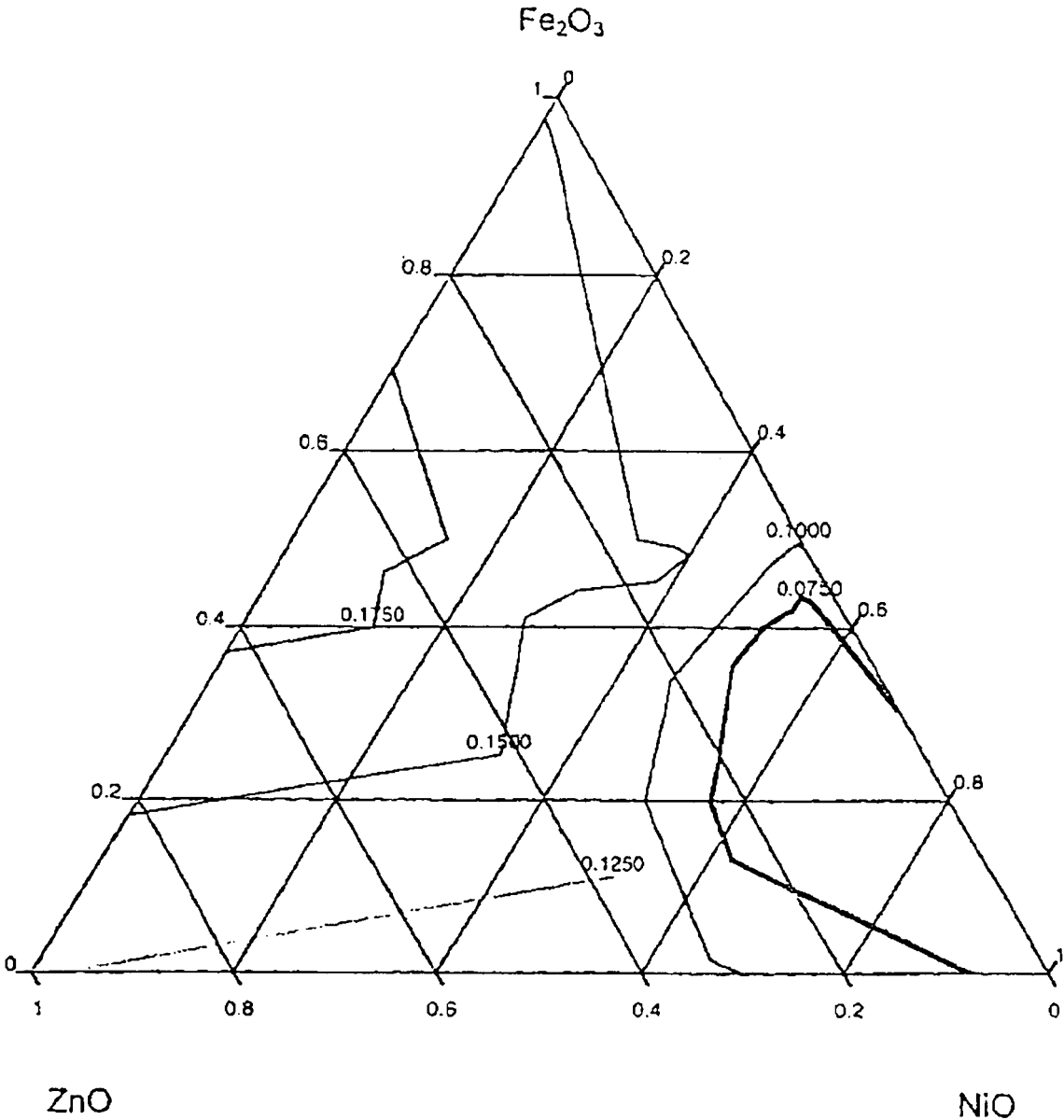


FIG. 7

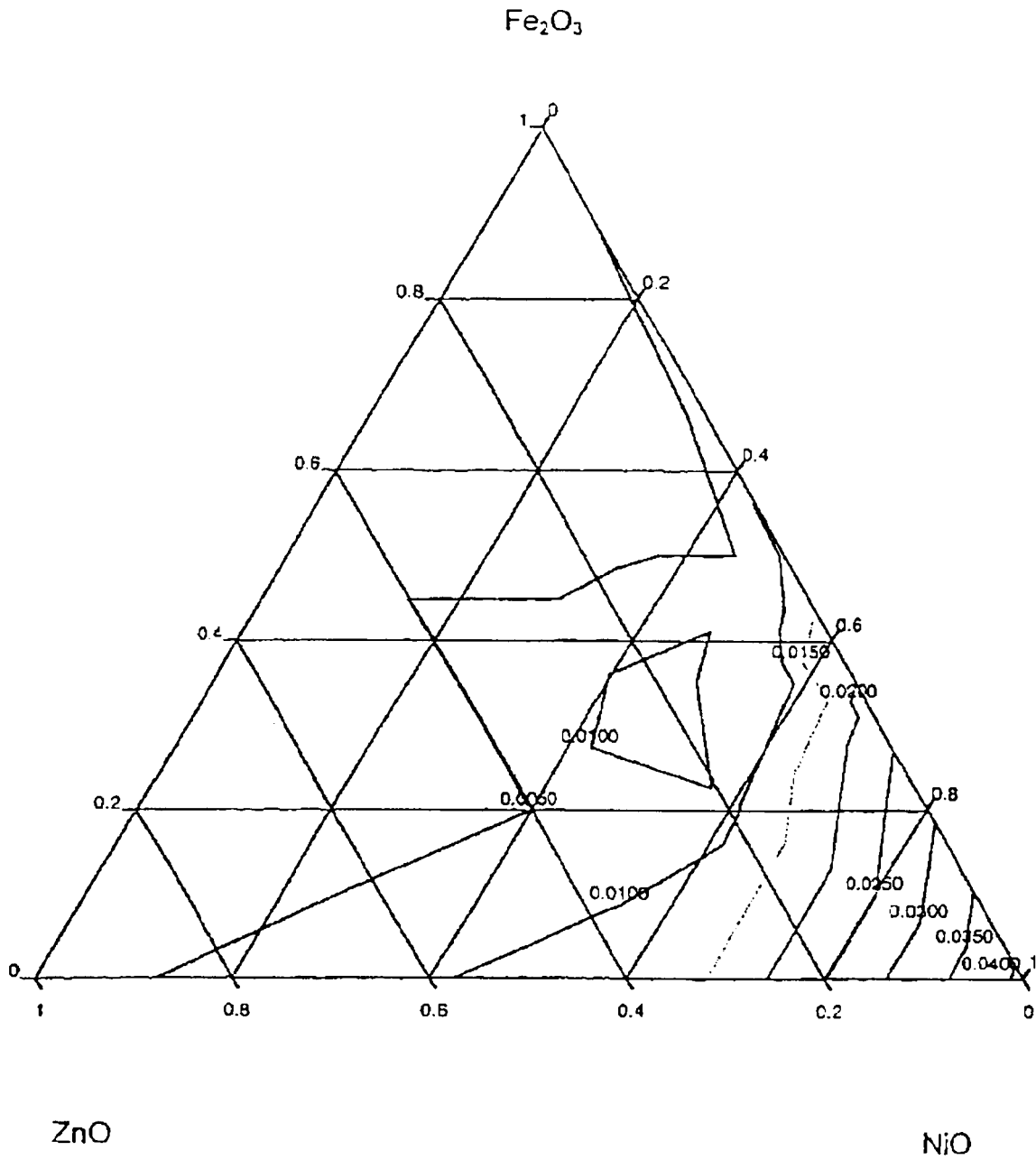


FIG. 8