



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 292 328**

② Número de solicitud: 200550009

⑤ Int. Cl.:

C25C 3/06 (2006.01)

C25C 3/08 (2006.01)

C25C 3/22 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **05.08.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2008**

Fecha de la concesión: **19.09.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones: **30.06.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **29.09.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente: **29.09.2011**

⑰ Titular/es: **ALCOA Inc.**
100 Technical Drive, Alcoa Center
Pennsylvania 15069-0001, US

⑱ Inventor/es: **Lacamera, Siba, Alfred F.;**
Siba P., Ray;
Xinghua, Liu;
Kozarek, Robert L. y
Roddy, Jerry L.

⑳ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

⑳ Título: **Métodos y aparatos para reducir las impurezas de azufre y mejorar las eficiencias en corriente de las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte.**

㉑ Resumen:

Métodos y aparatos para reducir las impurezas de azufre y mejorar las eficiencias en corriente de las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte (10, 20, 30, 40, 50) a fin de aumentar significativamente la eficiencia en corriente de las celdas. Puede crearse una zona de reducción de las impurezas en el baño (13) de una celda con ánodo inerte (16a, 16b) sumergiendo un electrodo de purificación (17, 37, 47) en el baño (13). En otra realización, puede disponerse un tubo de barrera de oxígeno (52) en una porción del baño (13). En otra realización, se añaden reductores tales como aluminio, CO y/o CO₂ al baño (13). En otra realización, se interrumpe la corriente del electrodo o se retiran electrodos de regiones seleccionadas de la celda (10, 20, 30, 40, 50) a fin de permitir que las impurezas gaseosas escapen del baño (13). Los niveles de impurezas de azufre pueden reducirse también en las celdas con ánodo inerte (62) por depuración de las emisiones del baño (66) de la celda (62) antes que las mismas se reintroduzcan en la celda (62), y por control de los contenidos de impurezas de azufre de los materiales (82) añadidos a la celda (62).

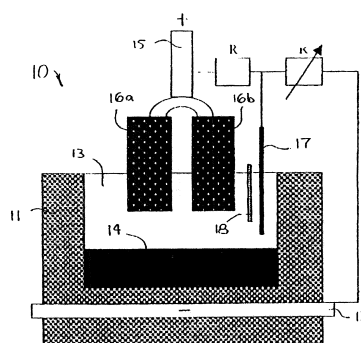


FIG. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Métodos y aparatos para reducir las impurezas de azufre y mejorar las eficiencias en corriente de las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la operación de las celdas de producción de aluminio electrolítico. Más particularmente, la invención se refiere a la reducción de las impurezas de azufre en las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte a fin de aumentar las eficiencias en corriente de las celdas.

10 **Antecedentes de la invención**

El aluminio se produce convencionalmente en celdas de reducción electrolítica o cubilotes que incluyen un baño electrolítico que comprende fluoruro de aluminio fundido, fluoruro de sodio y alúmina, un cátodo, y ánodos de carbono consumibles. La eficiencia en energía y costes de la fusión del aluminio puede reducirse significativamente con el uso de ánodos inertes, no consumibles y dimensionalmente estables. El reemplazamiento de los ánodos de carbono consumibles tradicionales con ánodos inertes permite utilizar un diseño de celda de alta productividad, y puede proporcionar beneficios ambientales debido a que los ánodos inertes no producen esencialmente cantidad alguna de CO₂ o CF₄. Algunos ejemplos de composiciones de ánodos inertes que comprenden materiales cerámicos basados en ferrita de níquel y/o aleaciones metálicas se proporcionan en las Patentes U.S. Núms. 5.794.112, 5.865.980, 6.126.799, 6.217.739, 6.332.969, 6.372.119, 6.416.649, 6.423.195 y 6.423.204.

Durante las operaciones de fusión del aluminio, las impurezas perjudiciales tales como azufre, hierro, níquel, vanadio, titanio y fósforo pueden acumularse en el baño electrolítico. Por ejemplo, en las celdas con ánodo inerte, las especies químicas de azufre pueden acumularse hasta concentraciones mayores en el baño debido a que aquél no se elimina ya como COS u otra especie química que contenga azufre como en las celdas con ánodos de carbono consumibles. La presencia de azufre u otras impurezas de elementos de valencia múltiple en el baño causa reacciones redox indeseables que consumen corriente eléctrica sin producir aluminio. Dichas impurezas pueden reducir significativamente la eficiencia en corriente de las celdas. Las especies químicas de azufre tienen una solubilidad alta en el baño y actúan como agentes oxidantes que hacen reaccionar Al para formar Al₂O₃. Esto puede causar una reacción inversa indeseable del aluminio que reduce también la eficiencia en corriente de la celda. Adicionalmente, azufre, hierro, níquel y otras impurezas contenidas en el baño pueden reducir la energía interfacial entre el baño y el bloque fundido de aluminio formado en la celda, reduciendo con ello la coalescencia o promoviendo el emulsionamiento de la superficie del bloque de aluminio.

La presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta lo que antecede, y para abordar otras deficiencias de la técnica anterior.

40 **Sumario de la invención**

La presente invención reconoce la acumulación de impurezas de azufre en las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte, y reduce dichas impurezas a fin de aumentar las eficiencias en corriente de dichas celdas. Las impurezas de azufre pueden reducirse y eliminarse en regiones del baño a fin de conseguir altas eficiencias en corriente. Las emisiones gaseosas pueden depurarse antes de la depuración seca alúmina a fin de minimizar la recirculación de impurezas en el baño mientras se mantienen concentraciones de azufre aceptablemente bajas. El contenido de azufre de los materiales introducidos en el baño puede controlarse.

Una realización de la presente invención proporciona zonas de reducción de impurezas en el baño de las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte que reducen o eliminan las impurezas indeseables. En una realización, la zona de reducción de impurezas se proporciona por un electrodo de purificación que tiene un potencial electroquímico que está controlado dentro de un intervalo de potencial seleccionado que reduce u oxida las impurezas de azufre, facilitando con ello la eliminación de las impurezas del baño. Por ejemplo, las especies químicas de azufre reducido tienen una solubilidad en el baño mucho menor que las especies químicas de impurezas de sulfato oxidadas, y las especies químicas de azufre reducido pueden escapar con relativa facilidad del baño al tiempo que se evita un ciclo redox causado por las especies químicas de sulfato oxidadas. En otra realización, la zona de reducción de impurezas comprende un volumen del baño en el cual se reduce o se elimina el oxígeno, v.g. se impide que el oxígeno generado durante la operación de una celda con ánodo inerte entre en una región del baño. En una realización adicional, la zona de reducción de impurezas se crea a través de la totalidad o una parte del baño por adición de un reductor tal como Al, carbonatos (v.g., carbonatos de Na, Ca, Li, Al, y Mg), CO y/o CO₂. En otra realización, se interrumpe el flujo de corriente eléctrica a través de algunos o la totalidad de los electrodos de una celda, o los electrodos no se posicionan en ciertas áreas de la celda, a fin de permitir que el gas que contiene azufre escape del baño. Estas realizaciones en las cuales se proporcionan zonas de reducción de las impurezas en el baño pueden utilizarse solas o en diversas combinaciones.

Otra realización de la presente invención elimina las impurezas de azufre de las emisiones gaseosas de las celdas por técnicas tales como depuración con carbono activado para eliminar el SO₂ antes que el mismo sea absorbido por la alúmina que se devuelve a la celda con ánodo inerte.

Una realización adicional de la presente invención reduce las impurezas de azufre a niveles aceptables por control del contenido de azufre en los materiales añadidos al baño, tal como el contenido de azufre de la alúmina y el fluoruro de aluminio alimentados al baño. Pueden utilizarse cálculos de balance de masa a fin de seleccionar el contenido aceptable de azufre de la alúmina y otros materiales añadidos al baño.

5 Un aspecto de la presente invención es proporcionar un método de operación de una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte. El método comprende proporcionar una celda que comprende un baño electrolítico, un cátodo y al menos un ánodo inerte posicionado a o por encima de un nivel del cátodo, hacer pasar corriente entre el ánodo inerte y el cátodo a través del baño electrolítico, y mantener una concentración de las impurezas de azufre en el baño electrolítico menor que aproximadamente 500 ppm. En una realización preferida, la concentración de las impurezas de azufre se mantiene por debajo de aproximadamente 100 ppm.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un método de reducción de las impurezas de azufre en una celda de producción de aluminio electrolítico. El método comprende proporcionar una zona de reducción de impurezas dentro de un baño electrolítico de la celda. En una realización preferida, la celda comprende ánodos inertes.

Un aspecto adicional de la presente invención es proporcionar un método de producción de aluminio. El método incluye los pasos de proporcionar una celda que comprende un baño electrolítico, un cátodo y al menos un ánodo inerte localizado a o por encima de un nivel del cátodo, hacer pasar corriente entre el al menos un ánodo inerte y el cátodo a través del baño electrolítico, mantener una concentración de las impurezas de azufre en el baño electrolítico menor que aproximadamente 500 ppm, y recuperar aluminio de la celda.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte que comprende medios para reducir las impurezas de azufre contenidas en un baño electrolítico de la celda durante la operación de la celda.

Un aspecto adicional de la presente invención es proporcionar una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte que comprende un cátodo, al menos un ánodo inerte localizado a o por encima de un nivel del cátodo, un baño electrolítico que comunica con el cátodo y el al menos un ánodo, y una zona de reducción de las impurezas de azufre dentro del baño electrolítico.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte que comprende un cátodo, al menos un ánodo inerte, un baño electrolítico que comunica con el cátodo y el al menos un ánodo, y un electrodo de purificación sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico para proporcionar una zona de reducción de las impurezas de azufre dentro del baño electrolítico.

Un aspecto adicional de la presente invención es proporcionar una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte que comprende un cátodo, al menos un ánodo inerte, un baño electrolítico que comunica con el cátodo y el ánodo, y un electrodo de purificación sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico para proporcionar una zona de reducción de las impurezas dentro del baño electrolítico.

Estos y otros aspectos de la presente invención resultarán más claros a partir de la descripción que sigue.

Breve descripción de los dibujos

45 Fig. 1 es un gráfico que ilustra la acumulación de niveles de impurezas de azufre durante la operación de una celda de producción de aluminio con ánodo inerte.

Fig. 2 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda de fusión de aluminio que incluye un electrodo anódico de purificación que utiliza la fuente de energía de la celda de acuerdo con una realización de la presente invención.

Fig. 3 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda de fusión de aluminio que incluye un electrodo anódico de purificación que utiliza una fuente de energía separada de acuerdo con una realización de la presente invención.

Fig. 4 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda de fusión de aluminio que incluye un electrodo catódico de purificación con una conexión interior del cátodo de acuerdo con una realización de la presente invención.

Fig. 5 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda de fusión de aluminio que incluye un electrodo catódico de purificación con una conexión exterior del cátodo de acuerdo con una realización de la presente invención.

Fig. 6 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda de fusión de aluminio que incluye un tubo de barrera de oxígeno sumergido en el baño electrolítico de acuerdo con una realización adicional de la presente invención.

Fig. 7 es un gráfico de concentración de las impurezas de azufre frente a tiempo de operación de una celda de producción de aluminio con ánodo inerte que incorpora un electrodo de purificación de acuerdo con una realización de la presente invención.

Fig. 8 es un gráfico de eficiencia en corriente frente a concentración de las impurezas de azufre dentro de un baño electrolítico, que muestra eficiencias en corriente sustancialmente reducidas para niveles de impurezas de azufre más altos.

Fig. 9 es un gráfico de eficiencia en corriente frente a concentración de las impurezas de azufre dentro de un baño electrolítico y niveles de impurezas totales en el aluminio producido, que demuestra eficiencias en corriente sustancialmente reducidas para niveles de impurezas de azufre más altos y niveles de impurezas del aluminio más altos.

Figs. 10a-10d son fotografías de baños solidificados Fig. 10a muestra un baño solidificado con impurezas de azufre mínimas en el cual se ha formado un bloque de aluminio coalescente. Figs. 10b-10d muestran baños solidificados que contienen niveles altos de impurezas de azufre, que ilustran la formación de varias esferas de aluminio no coalescentes en el baño solidificado.

Fig. 11 es un diagrama parcialmente esquemático de un sistema de depuración de las emisiones del baño de acuerdo con una realización de la presente invención.

Figs. 12-17 son gráficos de concentraciones de impurezas de azufre en baños electrolíticos frente a tiempos de operación de la celda, que ilustran cálculos de balance de masa para celdas que operan con niveles variables de impurezas de azufre en la alimentación de alumina, celdas que operan con y sin un electrodo de purificación, y celdas que operan con y sin depuradores de SO_2 con carbono activado.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención reduce las impurezas de azufre durante los procesos de fusión de aluminio que se ha encontrado afectan desfavorablemente a la eficiencia en corriente de las celdas electrolíticas. Tipos adicionales de impurezas a reducir o eliminar incluyen impurezas de hierro, cobre, níquel, silicio, cinc, cobalto, vanadio, titanio y fósforo. La "eficiencia en corriente" de una celda puede determinarse por la cantidad de aluminio producido por una celda durante un tiempo dado en comparación con la cantidad teórica de aluminio que podría ser producida por la celda sobre la base de la Ley de Faraday.

El azufre es una impureza particularmente perjudicial que se ha encontrado afecta de modo significativamente desfavorable a la eficiencia en corriente de las celdas con ánodo inerte. Por ejemplo, en las celdas con ánodo inerte, el azufre en formas ionizadas tales como sulfatos, v.g., Na_2SO_4 y Na_2SO_3 , puede estar presente en diversos estados de valencia, v.g., S^{-2} , S^0 , S^{+2} , S^{+4} y S^6 . La especie S^{+6} es particularmente desventajosa en las celdas con ánodo inerte debido a que puede reducirse fácilmente y reoxidarse posteriormente. Las impurezas de azufre forman pares rédox entre los ánodos y los cátodos de las celdas que consumen electricidad sin producir aluminio. Adicionalmente, las impurezas de azufre afectan desfavorablemente a la energía interfacial baño/aluminio de tal modo que el aluminio no coalescente se dispersa en el baño donde el mismo puede oxidarse más fácilmente. La eficiencia en corriente se reduce significativamente como resultado de las impurezas de azufre. Por esta razón es deseable eliminar del baño algunas o la totalidad de las especies químicas de azufre. Típicamente, es deseable mantener los niveles de impurezas de azufre por debajo de aproximadamente 500 ppm en el baño, preferiblemente por debajo de aproximadamente 250 ppm. En una realización particularmente preferida, los niveles de impurezas de azufre se mantienen por debajo de aproximadamente 100 ppm.

Las impurezas de hierro son desventajosas debido a que el hierro puede formar también pares rédox que afectan desfavorablemente a la eficiencia en corriente de la celda. Adicionalmente, es deseable minimizar la cantidad de impurezas de hierro contenidas en el aluminio producido por la celda. Los niveles de impurezas de hierro en el aluminio producido se mantienen de modo preferible por debajo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso, como valor típico por debajo de aproximadamente 0,25 ó 0,2 por ciento en peso. En una realización particularmente preferida, el nivel de impurezas de hierro es inferior a aproximadamente 0,18 ó 0,15 por ciento en peso. Los niveles de impurezas de cobre en el aluminio producido se mantienen de modo preferible por debajo de aproximadamente 0,2 ó 0,1 por ciento en peso, de modo más preferible por debajo de aproximadamente 0,04 ó 0,03 por ciento en peso. Los niveles de impurezas de níquel en el aluminio producido se mantienen de modo preferible por debajo de aproximadamente 0,2 ó 0,1 por ciento en peso, de modo más preferible por debajo de aproximadamente 0,03 por ciento en peso. El aluminio producido cumple también preferiblemente los siguientes estándares de porcentaje en peso para otros tipos de impurezas: 0,2 máximo de Si; 0,03 máximo de Zn; y 0,03 máximo de Co.

Individualmente, se ha encontrado que las impurezas de azufre y hierro reducen significativamente la eficiencia en corriente de las celdas de producción de aluminio con ánodo inerte. Por ejemplo, se ha encontrado que los niveles de azufre superiores a aproximadamente 500 ppm en algunas celdas con ánodo inerte reducen la eficiencia en corriente de las celdas por debajo de aproximadamente 80 por ciento. Se ha encontrado que la combinación de impurezas de azufre y hierro es particularmente desventajosa en las celdas con ánodo inerte. De hecho, la acumulación de niveles de impurezas de azufre y hierro combinadas puede hacer que el aluminio producido durante la producción de la celda sea rechazado.

ES 2 292 328 B2

Se ha encontrado que durante la operación de las celdas con ánodo inerte, las cantidades de azufre y otras impurezas pueden estar inicialmente dentro de límites aceptables, pero pueden aumentar hasta niveles inaceptables durante la operación continuada de la celda. En comparación con las celdas con ánodo de carbono consumible que producen COS, se ha encontrado que las celdas con ánodo inerte acumulan impurezas de azufre en el baño hasta niveles superiores a 500 ppm, a menudo superiores a 1000 ppm. Fig. 1 es un gráfico que ilustra la acumulación de niveles de impurezas de azufre durante la operación de una celda de producción de aluminio después que los ánodos de carbono consumibles de la celda se han reemplazado con ánodos inertes. Después de varios días de operación con los ánodos inertes, el nivel de impurezas de azufre aumenta por encima de 500 ppm.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporcionan zonas de reducción de impurezas en las celdas de producción de aluminio. Figs. 2-5 ilustran realizaciones en las cuales se crean zonas de reducción por el uso de al menos un electrodo de purificación posicionado en el baño.

Fig. 2 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda 10 de fusión de aluminio de acuerdo con una realización de la presente invención. La celda 10 incluye una pared refractaria 11 y un cátodo 12. Durante la operación, la celda 10 se llena parcialmente con un baño electrolítico fundido 13 que está retenido por la pared refractaria 11. Durante el proceso de producción de aluminio, se forma en el fondo de la celda 10 un bloque fundido de aluminio 14. Un ensamblaje anódico 15 incluye ánodos 16a y 16b que están sumergidos parcialmente en el baño 13. Los ánodos 16a y 16b están posicionados por encima del nivel del cátodo 12 en la realización que se muestra en Fig. 2. Sin embargo, pueden utilizarse otras configuraciones ánodo/cátodo conocidas en la técnica de acuerdo con la presente invención en las cuales al menos una porción del o los ánodos están posicionados al mismo nivel que el o los cátodos. Con estas configuraciones, las impurezas de azufre tienden a acumularse en el baño 13 sin entrar en contacto con el bloque de aluminio 14 que se forma en el fondo de la celda 10. Los ánodos 16a y 16b comprenden preferiblemente ánodos inertes, por ejemplo, como se describe en las Patentes U.S. Núms. 6.162.334, 6.217.739, 6.332.969, 6.372.119, 6.416.649, 6.423.195 y 6.423.204 que comprenden composiciones cerámicas y/o metálicas. Un electrodo de purificación 17 está sumergido parcialmente en el baño 13. El electrodo de purificación 17 puede estar hecho de cualquier material adecuado tal como carbono, grafito, TiB_2 , W, Mo, acero al carbono o acero inoxidable.

En la realización que se muestra en Fig. 2, el electrodo de purificación 17 está conectado a la fuente de energía de la celda 10. Una barrera de oxígeno 18 está provista en el baño 13 entre el lado 16b y el electrodo de purificación 17. La barrera de oxígeno 18 puede estar hecha de cualquier material adecuado tal como TiB_2 , BN o ferritas. Durante la operación anódica de la celda 10, la corriente suministrada al electrodo de purificación 17 crea un potencial positivo de azufre, tal que las especies químicas de azufre se oxidan, v.g., a fases gaseosas tales como COS y SO_2 . La celda 10 es típicamente una celda de escala comercial que opera por encima de 50.000 amperios para la producción comercial de aluminio.

Fig. 3 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda 20 de fusión de aluminio de acuerdo con otra realización de la presente invención. La celda 20 similar a la celda 10 mostrada en Fig. 2, con la excepción de que el electrodo de purificación 17 está conectado a una fuente de energía separada 19.

Fig. 4 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda 30 de fusión de aluminio de acuerdo con una realización adicional de la presente invención. La celda 30 es similar a la celda 10 mostrada en Fig. 2, excepto que la celda 30 incluye un electrodo de purificación 37 que opera en modo catódico por su contacto con el bloque de aluminio fundido 14 que, a su vez, está conectado eléctricamente al cátodo 12. El electrodo de purificación 37 opera a un potencial negativo de azufre, de tal modo que las especies químicas se reducen, v.g., a azufre elemental o S_2 gaseoso.

Fig. 5 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda 40 de fusión de aluminio de acuerdo con otra realización de la presente invención. La celda 40 es similar a la celda 30 mostrada en Fig. 4, excepto que incluye un electrodo de purificación 47 que está conectado externamente al cátodo 12.

Fig. 6 es una vista en corte lateral parcialmente esquemática de una celda 50 de fusión de aluminio de acuerdo con una realización adicional de la presente invención. La celda 50 es similar a la celda 10 mostrada en Fig. 2, excepto que la celda 50 no incluye un electrodo de purificación y está provista con un tubo de barrera de oxígeno 52 sumergido parcialmente en el baño 13. El tubo de barrera de oxígeno 52 puede estar hecho de cualquier material adecuado tal como alúmina, TiB_2 , BN o ferritas. El interior 53 del tubo de barrera de oxígeno 52 contiene una porción del baño 13 que está aislada de las especies químicas gaseosas generadas en la interface entre los ánodos 16a y 16b y el baño 13. Por ejemplo, cuando los ánodos 16a y 16b comprenden ánodos inertes, el oxígeno generado en la interfase ánodo/baño se ve impedido de entrar en el interior 53 del tubo de barrera 52. Esta zona sustancialmente exenta de oxígeno permite que las especies químicas que contienen azufre tales como SO_2 se purguen del baño 13 a través del tubo de barrera 52 en lugar de crear en el baño 13 productos de reacción indeseables que contienen oxígeno.

Fig. 7 es un gráfico de concentración de azufre frente a tiempo de operación de celdas de producción de aluminio en escala de banco que operan con un ánodo inerte simple. En Fig. 7, las líneas de trazos representan ensayos realizados sin electrodo de purificación alguno, en tanto que las líneas continuas representan ensayos realizados con electrodos de purificación de TiB_2 . Las líneas de trazos en Fig. 7 muestran niveles de azufre en la celda de ensayo que operaba sin un electrodo de purificación, después de impurificación con 200 ppm de azufre (línea de trazos inferior) e impurificación posterior con 300 ppm de azufre (línea de trazos superior). La impurificación se realizó utilizando Na_2SO_3 .

ES 2 292 328 B2

Se obtuvieron los mismos resultados utilizando Na_2SO como impurificador. La concentración de azufre se mantenía sustancialmente constante o aumentaba ligeramente en estas celdas que operaban sin un electrodo de purificación. Los puntos redondos en Fig. 7 corresponden a una celda de ensayo similar a las ilustradas en Figs. 2 y 3 que incorporaba un electrodo de purificación de TiB_2 que se mantenía a un potencial de electrodo de $E = 0$ V con relación al potencial del aluminio. En esta celda, la concentración de azufre disminuía desde un nivel inicial de aproximadamente 560 ppm a aproximadamente 110 ppm en el transcurso de 2 horas. Los puntos cuadrados en Fig. 7 corresponden a una celda de ensayo similar a la representada en Fig. 4 con un electrodo de purificación de TiB_2 sumergido en el bloque de metal. En esta celda, la concentración de azufre disminuía desde aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 110 ppm en el transcurso de 2 horas. Los puntos triangulares en Fig. 7 corresponden a una celda de ensayo similar a la representada en Fig. 5 en la cual un electrodo de purificación de TiB_2 estaba conectado externamente al cátodo. En esta celda, el nivel de impurezas de azufre disminuía desde aproximadamente 160 ppm a aproximadamente 120 ppm en 2 horas.

Se realizó un ensayo electroquímico para determinar el efecto de las concentraciones de impurezas de azufre sobre la eficiencia en corriente de una celda de ensayo que comprendía un ánodo inerte. El ensayo se condujo ajustando una celda electrolítica que utilizaba baño Hall comercial y un ánodo de cerametal inerte, añadiendo concentraciones diferentes de S como sulfuro/sulfato al baño, y utilizando métodos estándar de voltametría y cronopotenciometría cíclicos para determinar el efecto de la concentración de S en el baño sobre la eficiencia en corriente. Fig. 8 es un gráfico de eficiencia en corriente frente a concentración de azufre en el baño, que demuestra disminuciones significativas de las eficiencias en corriente a medida que aumentan los niveles de impurezas de azufre. Para concentraciones de azufre superiores a 500 ppm, la eficiencia en corriente de la celda disminuye por debajo de 70 por ciento.

Fig. 9 es un gráfico que muestra la eficiencia en corriente frente a los niveles de impurezas de azufre en un baño y los niveles de impurezas totales en el aluminio producido. Se realizó un ensayo para determinar la influencia del azufre sobre la eficiencia en corriente en una escala relativamente grande. Una celda electroquímica que incluía un ánodo inerte y operaba a 950 amperios. Inicialmente, el electrólito tenía un contenido bajo de azufre y los contaminantes en el aluminio producido por la celda se encontraban en niveles bajos. Dado que la alúmina se descompone en, oxígeno y aluminio, se utilizó el desprendimiento de oxígeno por la celda para determinar la eficiencia en corriente de la celda. Se añadieron a la celda contaminantes del aluminio tales como hierro, níquel y cobre para determinar su efecto sobre la eficiencia en corriente. Fig. 9 es un resumen de los resultados de este ensayo. Para niveles bajos de azufre en el baño electrolítico e impurezas del aluminio bajas, la eficiencia en corriente era superior a 90 por ciento. A medida que se añadían azufre y contaminantes, la eficiencia en corriente descendía inicialmente por debajo de 80 por ciento, luego a 70 por ciento, y finalmente caía a menos de 50 por ciento. Como se muestra en Fig. 9, la eficiencia en corriente se reduce sustancialmente por las impurezas de azufre en el baño y las impurezas contenidas en el aluminio producido por la celda.

Después de realizar un ensayo en una celda con ánodo inerte a 4 amp/cm^2 durante 30 min, se añadieron al baño 500 ppm de S como Na_2SO_3 . El metal al final del ensayo no era coalescente. Estaban presentes varias esferas de aluminio en el baño solidificado, y se veían unas cuantas esferas de aluminio en el baño solidificado. En Fig. 10b-10d se proporcionan fotografías de esferas de aluminio no coalescentes. Para propósitos de comparación, se muestra en Fig. 10a una fotografía de un baño solidificado que tenía un bloque de aluminio coalescente procedente de una celda que tenía un nivel de impurezas de azufre mínimo.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la zona de reducción de impurezas se crea en la totalidad o una porción del baño por adición o control de la distribución de sustancias reductoras tales como Al, Na_2CO_3 , CaCO_3 , Li_2CO_3 , MgCO_3 , CO y CO_2 . Cuando se utiliza Al para reducir las impurezas, el mismo puede añadirse en la forma de aluminio recirculado producido por la celda, o el aluminio puede añadirse como pelets, varillas o planchas: El reductor de aluminio puede añadirse continua o intermitentemente al baño. Pueden añadirse reductores gaseosos tales como CO y CO_2 al baño por medios tales como técnicas estándar de borboteo.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el flujo de corriente eléctrica puede interrumpirse a través de algunos o la totalidad de los electrodos de una celda a fin de permitir que las impurezas se escapen de la celda en formas gaseosas. Por ejemplo, la corriente del electrodo puede interrumpirse en algunos o la totalidad de los ánodos inertes de una celda a fin de permitir que un gas que contiene azufre tal como dióxido de azufre escape del baño. Alternativamente, regiones seleccionadas de la celda pueden no incluir ánodos a fin de proporcionar una región o regiones dentro de la celda en las cuales la generación de oxígeno se reduce o se elimina.

Las diversas realizaciones para producir zonas de reducción de las impurezas que se describen en esta memoria pueden combinarse. Por ejemplo, cuando se utiliza un tubo de barrera de oxígeno como se muestra en Fig. 6, puede posicionarse dentro del tubo un electrodo de purificación tal como el mostrado en Figs. 2-5. Alternativamente, pueden introducirse en el baño reductores de purificación tales como aluminio a través de un tubo de barrera de oxígeno de este tipo, con o sin el uso adicional de un electrodo de purificación.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el azufre contenido en las emisiones gaseosas de las celdas con ánodo inerte se elimina por técnicas de depuración. Durante las operaciones de la celda con ánodo inerte, los gases calientes emitidos por la celda pueden recuperarse y utilizarse para calentar la alimentación de alúmina de entrada haciendo pasar los gases calientes sobre la alúmina. Cuando el azufre y otras impurezas contenidas en las emisiones gaseosas entran en contacto con la alúmina, aquéllos son absorbidos y arrastrados de nuevo a la celda por la alúmina de entrada. La depuración elimina el azufre en el flujo de gas residual, v.g. por medios electrostáticos o químicos (depuración húmeda o seca). Las técnicas electrostáticas utilizan placas cargadas eléctricamente o precipita-

dores electrostáticos, que atraen las especies químicas de azufre cargadas. La superficie se limpia periódicamente para eliminar las especies químicas de azufre depositadas. Los medios de depuración húmeda inyectan agua o una solución química en los gases de escape. La depuración seca utiliza materiales que tienen superficies específicas altas, tales como carbono activado o cal, que reaccionan con los gases.

La eliminación del azufre puede realizarse haciendo pasar las emisiones gaseosas a través de un lecho de material reactivo tal como carbono activado o análogos. La adsorción de SO_2 sobre el carbono activado tiene lugar en dos pasos. En el primer paso, el SO_2 se oxida catalíticamente sobre el carbono a SO_3 . A continuación, el SO_3 se hidroliza en presencia de vapor de agua para formar ácido sulfúrico, que se condensa en los poros del carbono:

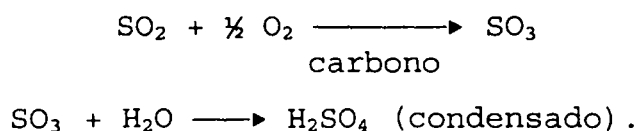


Fig. 11 es un diagrama esquemático de un sistema 60 de depuración de azufre que incluye una celda 62 equipada con una campana de humos 64. Los gases de la cuba electrolítica 66 que comprenden oxígeno, especies químicas que contienen azufre tales como SO_2 y fluoruros fluyen de la celda 62 a un lecho de carbono activado 68 donde el SO_2 y otras especies químicas que contienen azufre se eliminan. El carbono y el ácido sulfúrico 70 procedentes del lecho de carbono activado 68 se tratan en una cámara de regeneración 72, y el carbono regenerado 74 se reintroduce en el lecho de carbono activado 68. El carbono activado puede regenerarse por tratamiento con agua en la cámara de regeneración 72 para formar un efluente 73 tal como ácido diluido o productos químicos tales como yeso. El oxígeno y los fluoruros gaseosos 76 salen del lecho de carbono activado 68 y pasan través de un depurador seco de alúmina 78 para separar las cantidades valiosas de fluoruro de tal modo que las mismas pueden devolverse a la celda 62, reciclando con ello las cantidades valiosas de fluoruro y minimizando las emisiones de fluoruro a la atmósfera. Los gases procedentes del depurador 78 se purgan a la atmósfera en 80. La alúmina 82 se alimenta al depurador seco 78. Como se describe con mayor detalle más adelante, la alúmina 82 puede comprender diversos contenidos de impurezas de azufre. Después que la alúmina 82 se pone en contacto con el oxígeno y los fluoruros gaseosos 76 en el depurador seco 78, la alúmina y los fluoruros absorbidos 84 se reciclan por 86 a la celda 62. Es importante que la depuración del SO_2 en el lecho de carbono activado 68 no elimine una cantidad significativa del fluoruro de los gases de la cuba electrolítica 66 a fin de que la cantidad máxima de fluoruros pueda reciclarse a la celda 62 por contacto con la alúmina 82 en el depurador seco 78.

Además del sistema 60 que se muestra en Fig. 11, sistemas alternativos de depuración o desprendimiento que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención incluyera otros tipos de lechos reactivos tales como lechos de cal, sistemas de lixiviación acuosos, precipitadores electrostáticos, etcétera.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, se controla el contenido de azufre de los diversos materiales introducidos en el baño. Fig. 12-17 ilustran, por cálculos de balance de masa, la influencia de los parámetros siguientes sobre la concentración de azufre en la celda en estado estacionario: el uso de materias primas más puras; la depuración de SO_2 del gas de la cuba electrolítica para reducir el retorno por recicló a la celda; y la provisión de una zona de reducción de impurezas en la celda. Fig. 12 muestra que con un contenido de azufre en la alúmina alimentada a la celda de 60 ppm, y considerando una depuración seca con eficiencia de 40 por ciento, el azufre en estado estacionario en el baño sería inferior a 100 ppm. Como se muestra en Fig. 13, con 110 ppm de azufre en la alúmina, el uso de un lecho de carbono activado puede alcanzar también 102 ppm de azufre en el baño. Como se muestra en Fig. 14, con 110 ppm de azufre en la alúmina y sin el lecho de carbono activado, el azufre aumenta a 170 ppm. El aumento de azufre en la alúmina hasta 250 hace aumentar el azufre en el baño a 374 ppm, como se muestra en Fig. 15. El uso de una zona de reducción de impurezas en la celda podría aumentar la eliminación de SO_2 al cuádruple, permitiendo el uso de alúmina con 250 ppm de azufre en tanto que se consigue un nivel de azufre en el baño inferior a 100 ppm, como se muestra en Fig. 16. La combinación de una zona de reducción de impurezas en la celda con la depuración con carbono activado puede permitir el uso de alúmina que contenga tanto como 450 ppm mientras se alcanza todavía un nivel de azufre en el baño de 100 ppm, como se muestra en Fig. 17.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de azufre de la alúmina puede seleccionarse dentro de diversos intervalos mientras se mantienen niveles aceptables de impurezas de azufre en el baño. Por ejemplo, puede utilizarse alúmina pobre en azufre que tiene un contenido de azufre comprendido dentro de un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 ppm sin paso adicional alguno de reducción del azufre, o con técnicas adicionales mínimas de reducción del azufre. Una alúmina con contenido intermedio de azufre que contenga una proporción de azufre comprendida dentro de un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 ppm puede utilizarse con técnicas seleccionadas de reducción de azufre de la presente invención necesarias para alcanzar la concentración de azufre deseada en el baño. Una alúmina con proporción elevada de azufre que tenga un contenido de azufre de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 ppm o más puede utilizarse en combinación con las técnicas presentes de reducción del azufre a fin de mantener la concentración de azufre deseada en el baño.

Una vez descritas las realizaciones preferidas actualmente, se entenderá que la invención puede materializarse de otros modos dentro del alcance de las realizaciones adjuntas.

ES 2 292 328 B2

REIVINDICACIONES

5 1. Un método de operación de una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte (10, 20, 30, 40, 50) para mantener una baja concentración de impurezas de azufre, comprendiendo el método:

proporcionar una celda (10, 20, 30, 40, 50) que comprende un baño electrolítico (13) fundido que comprende fluoruro y alúmina, un cátodo (12) y al menos un ánodo inerte (16a, 16b) localizado a, o por encima de, un nivel del cátodo (12);

10 hacer pasar corriente entre el al menos un ánodo inerte (16a, 16b) y el cátodo (12) a través del baño electrolítico (13) para producir aluminio; y

15 mantener una concentración de las impurezas de azufre en el baño electrolítico (13) inferior a aproximadamente 500 ppm, **caracterizado** porque la concentración de impurezas de azufre se mantiene proporcionando una zona de reducción de impurezas en el baño electrolítico, en la que la reducción de impurezas se proporciona mediante al menos uno de:

- 20 • un electrodo de purificación (17, 37, 47) sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico (13), o
- un miembro de barrera de oxígeno (18) sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico (13), o
- un tubo de barrera de oxígeno (52) al menos parcialmente sumergido en el baño electrolítico; o
- 25 • retirando al menos un ánodo inerte de una región de la celda, o
- interrumpiendo la corriente eléctrica a través de al menos un electrodo de la celda, o
- 30 • depurando las impurezas de azufre de las emisiones gaseosas (66) generadas por el baño electrolítico (13) antes del contacto de las emisiones gaseosas (66) con la alúmina (82) que es añadida al baño electrolítico (13),

y recuperar el aluminio de la celda.

35 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además reducir al menos uno de: impurezas de hierro, cobre, níquel, silicio, zinc, cobalto, vanadio, titanio y fósforo.

40 3. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de recuperación comprende recuperar aluminio que tiene al menos uno de:

- impurezas de hierro por debajo de aproximadamente 0,5% en peso;
- impurezas de cobre por debajo de aproximadamente 0,2% en peso; e
- 45 impurezas de níquel por debajo de aproximadamente 0,2% en peso.

50 4. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de recuperación comprende recuperar aluminio que tiene al menos uno de:

- impurezas de hierro por debajo de aproximadamente 0,2% en peso;
- impurezas de zinc por debajo de aproximadamente 0,03% en peso; e
- 55 impurezas de cobalto por debajo de aproximadamente 0,03% en peso.

60 5. El método de la reivindicación 1, que comprende además controlar un potencial electroquímico del electrodo purificador (17, 37, 47) dentro de un rango de potencial seleccionado.

6. El método de la reivindicación 1, que comprende además hacer funcionar el electrodo purificador (17, 37, 47) en modo anódico, de tal modo que las especies de azufre sean oxidadas.

65 7. El método de la reivindicación 1, que comprende además hacer funcionar el electrodo purificador (17, 37, 47) en modo catódico, de tal modo que las especies de azufre sean reducidas.

ES 2 292 328 B2

8. El método de la reivindicación 1, que comprende además mantener un potencial de electrodo del electrodo purificador (17, 37, 47) de $E=0$ V con relación al potencial del aluminio.

5 9. El método de la reivindicación 1, en el que la zona de reducción de impurezas se proporciona añadiendo un reductor de purificación al baño electrolítico (13).

10 10. El método de la reivindicación 9, en el que el reductor comprende al menos uno de: aluminio, carbonato de sodio, carbonato de calcio, carbonato de litio, carbonato de aluminio, carbonato de magnesio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y sus combinaciones.

11. El método de la reivindicación 1, en el cual el contenido de azufre de la alúmina (82) es menor que aproximadamente 250 ppm.

15 12. El método de la reivindicación 1, en el cual el contenido de azufre de la alúmina (82) es mayor que aproximadamente 250 ppm.

13. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de mantenimiento se lleva a cabo en operación.

20 14. Una celda de producción de aluminio electrolítico con ánodo inerte (10, 20, 30, 40, 50) que comprende: un cátodo (12);

al menos un ánodo inerte (16a, 16b) localizado a, o por encima de, un nivel del cátodo (12);

25 un baño electrolítico (13) que comunica con el cátodo (12) y el al menos un ánodo (16a, 16b); y

una zona de reducción de las impurezas de azufre dentro del baño electrolítico (13),

30 **caracterizada** porque la zona de reducción de impurezas de azufre se proporciona mediante al menos uno de:

- un electrodo purificador (17, 37, 47) sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico (13), o
- un miembro de barrera de oxígeno (18) sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico (13), o
- un tubo de barrera de oxígeno (52) sumergido al menos parcialmente en el baño electrolítico (13);

y sus combinaciones.

40 15. La celda de la reivindicación 14, en la que el electrodo de purificación (17, 37, 47) comprende: carbono, grafito, TiB_2 , W, Mo, acero al carbono, acero inoxidable o sus combinaciones.

45 16. La celda de la reivindicación 14, en la que el electrodo de purificación (17, 37, 47) comprende una conexión eléctrica a una fuente de energía de la celda.

17. La celda de la reivindicación 14, en la que el electrodo de purificación (17, 37, 47) comprende una conexión eléctrica a una fuente de energía separada.

50 18. La celda de la reivindicación 14, en la que el electrodo de purificación (17, 37, 47) comprende una conexión eléctrica a un bloque de aluminio fundido (14), en el que el bloque de aluminio fundido (14) comprende una conexión eléctrica al cátodo (12).

55 19. La celda de la reivindicación 14, en la que el electrodo de purificación (17, 37, 47) comprende una conexión eléctrica externa al cátodo (12).

20. La celda de la reivindicación 14, en la que la barrera de oxígeno (18) comprende: TiB_2 , BN, ferritas, y sus combinaciones.

60 21. La celda de la reivindicación 14, en la que la barrera de oxígeno (18) proporciona una zona substancialmente libre de oxígeno en el baño electrolítico (13).

65

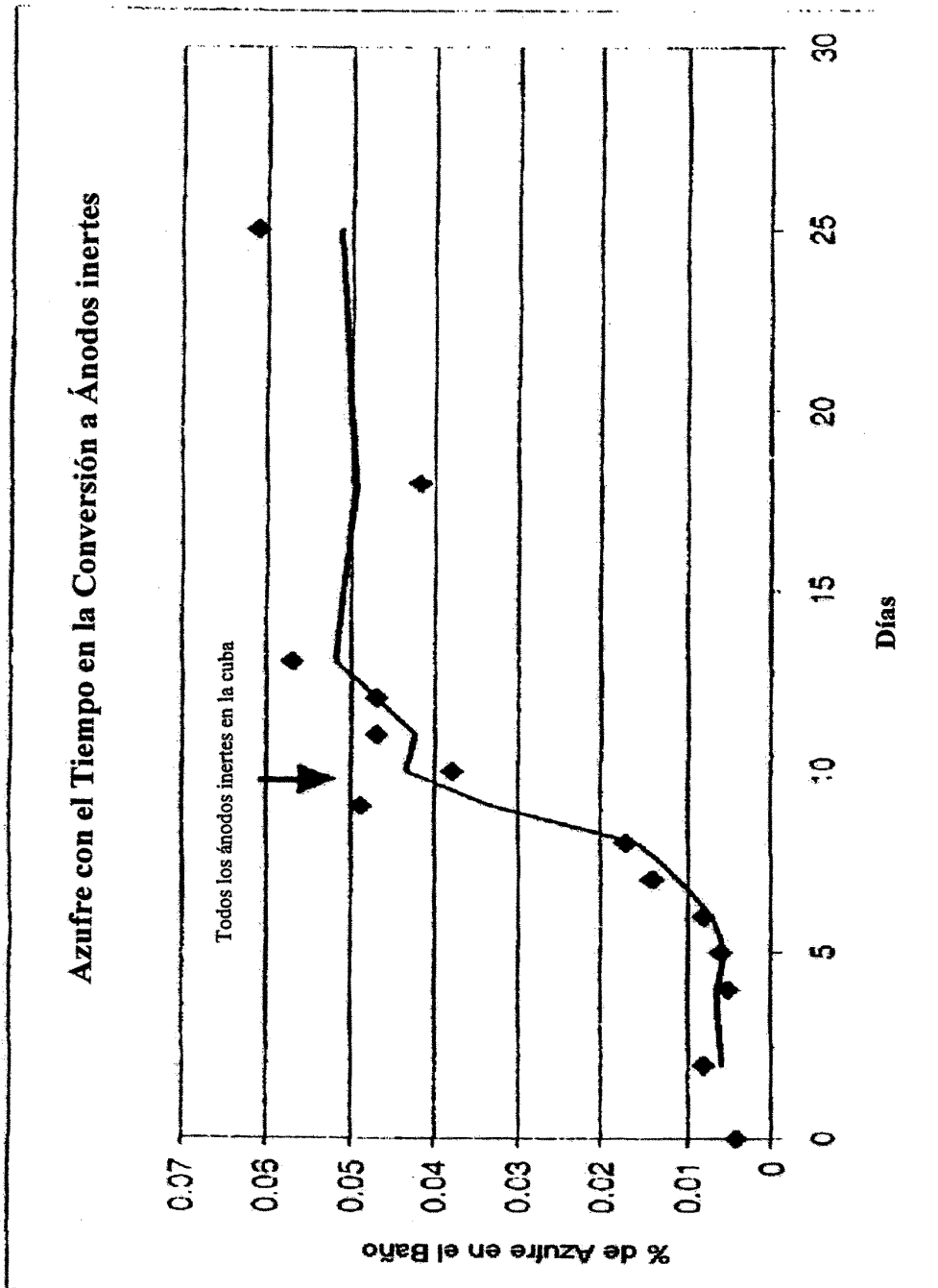


FIG. 1

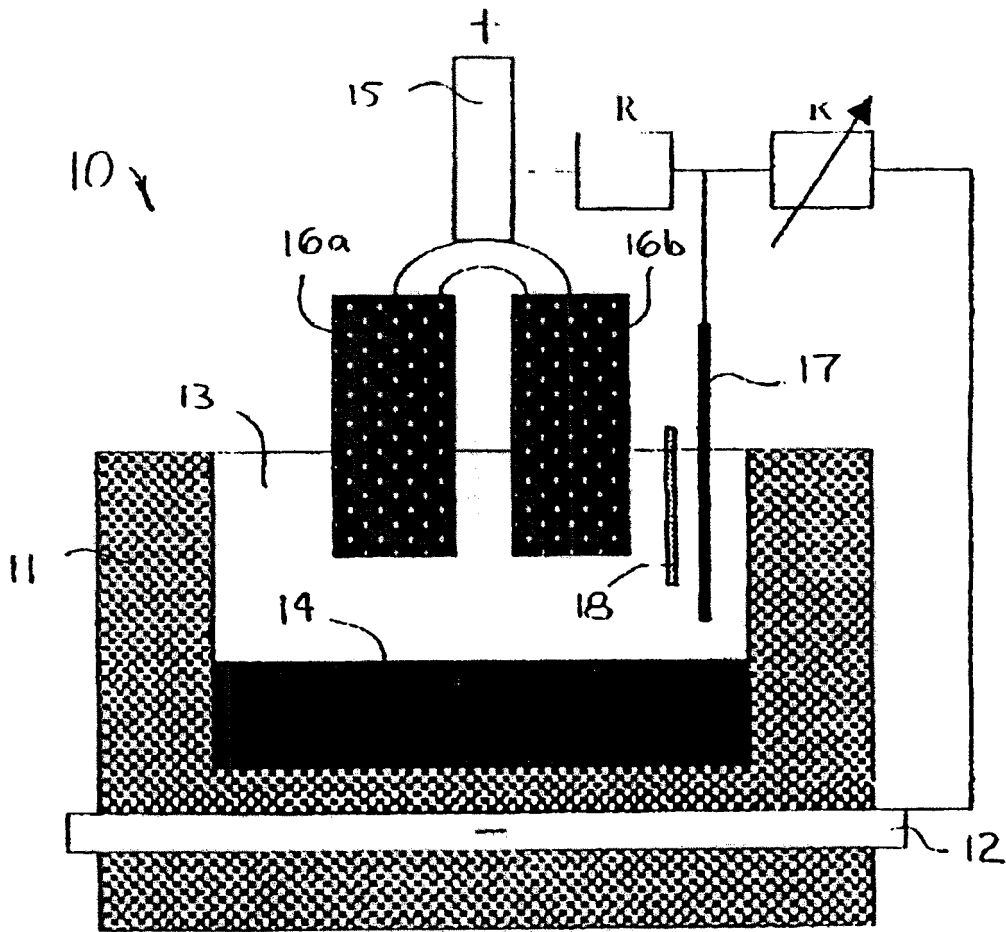


FIG. 2

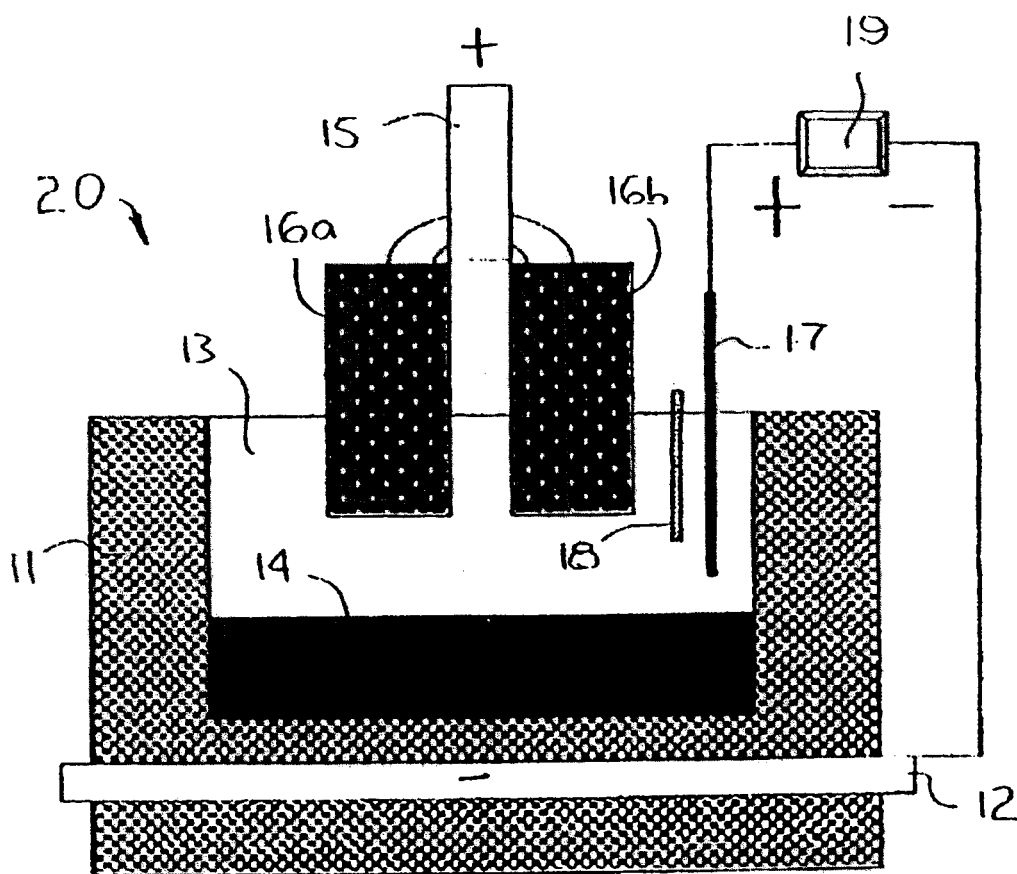


FIG. 3

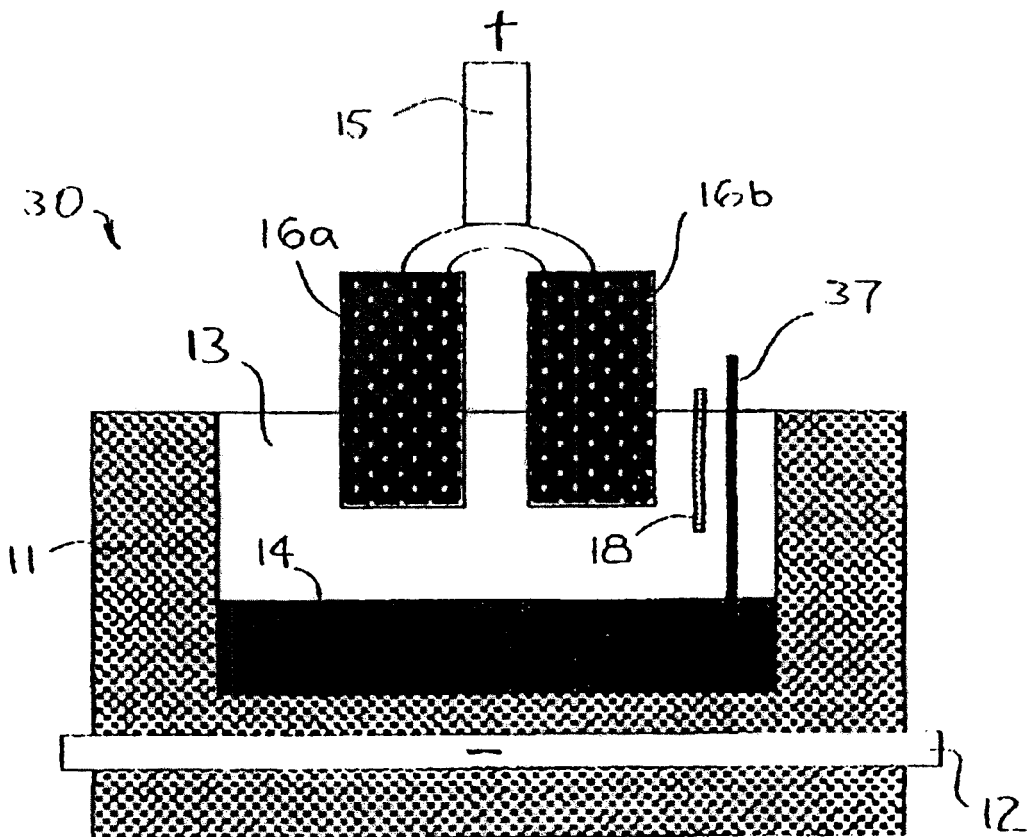


FIG. 4

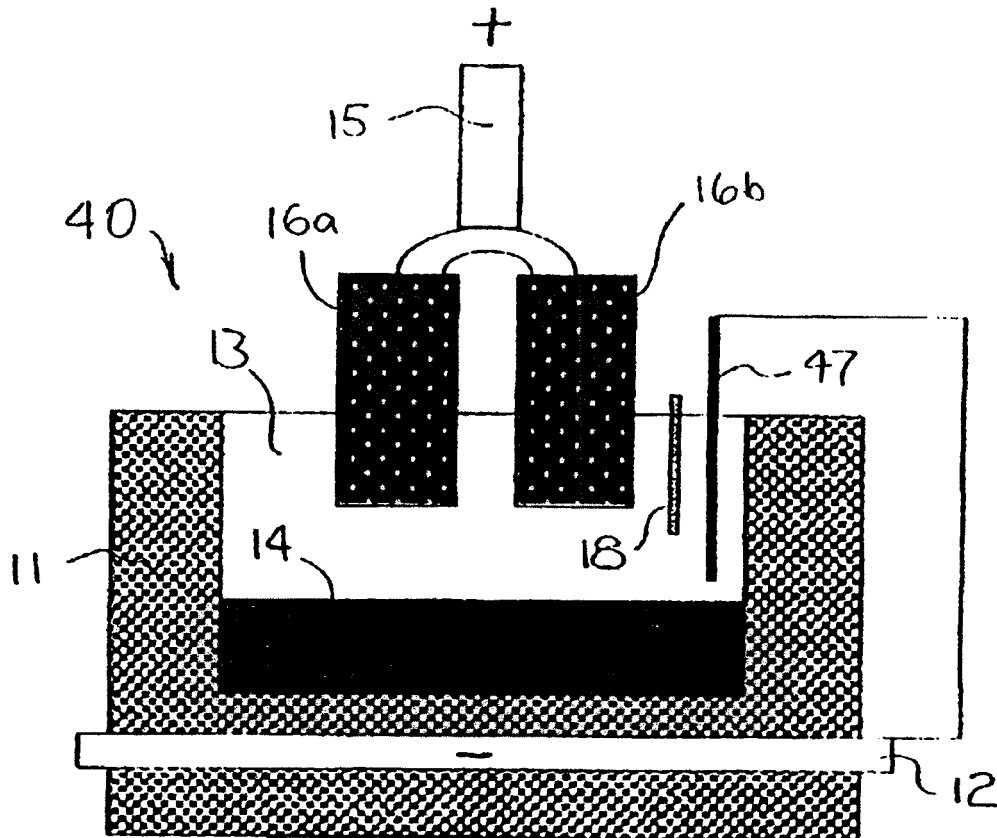


FIG. 5

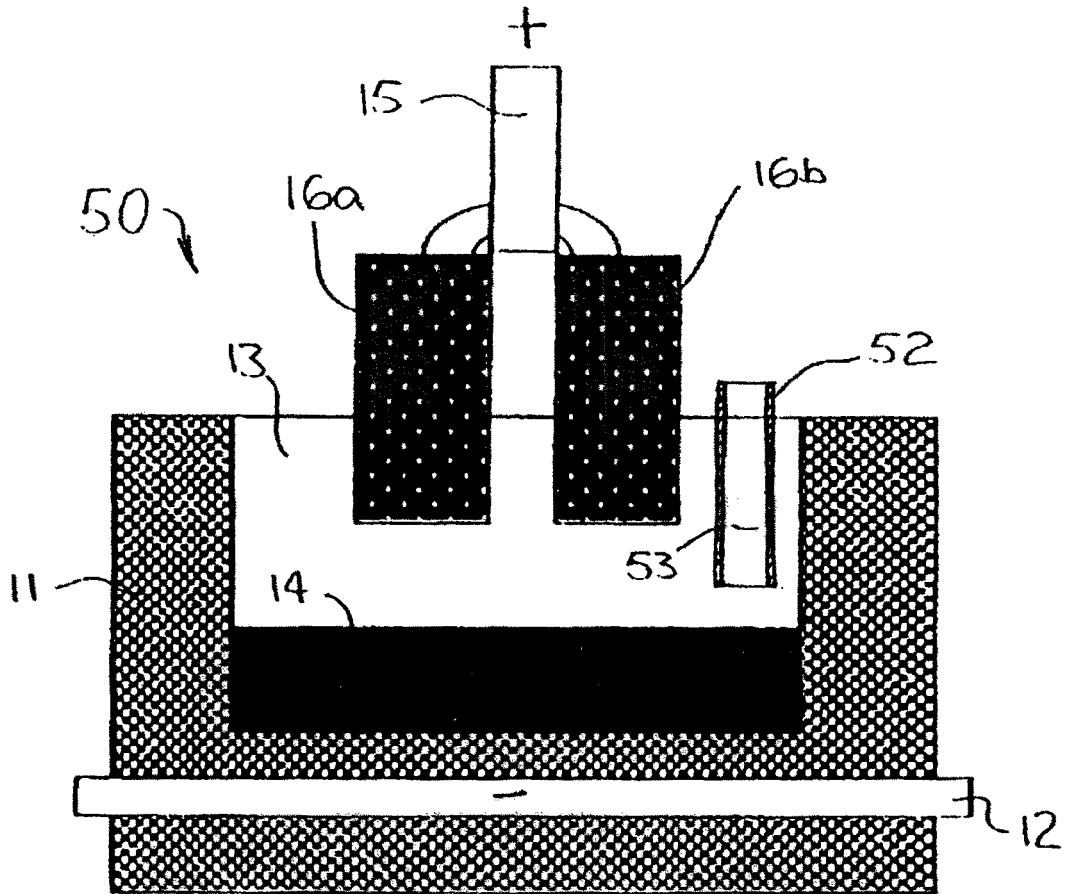


FIG. 6

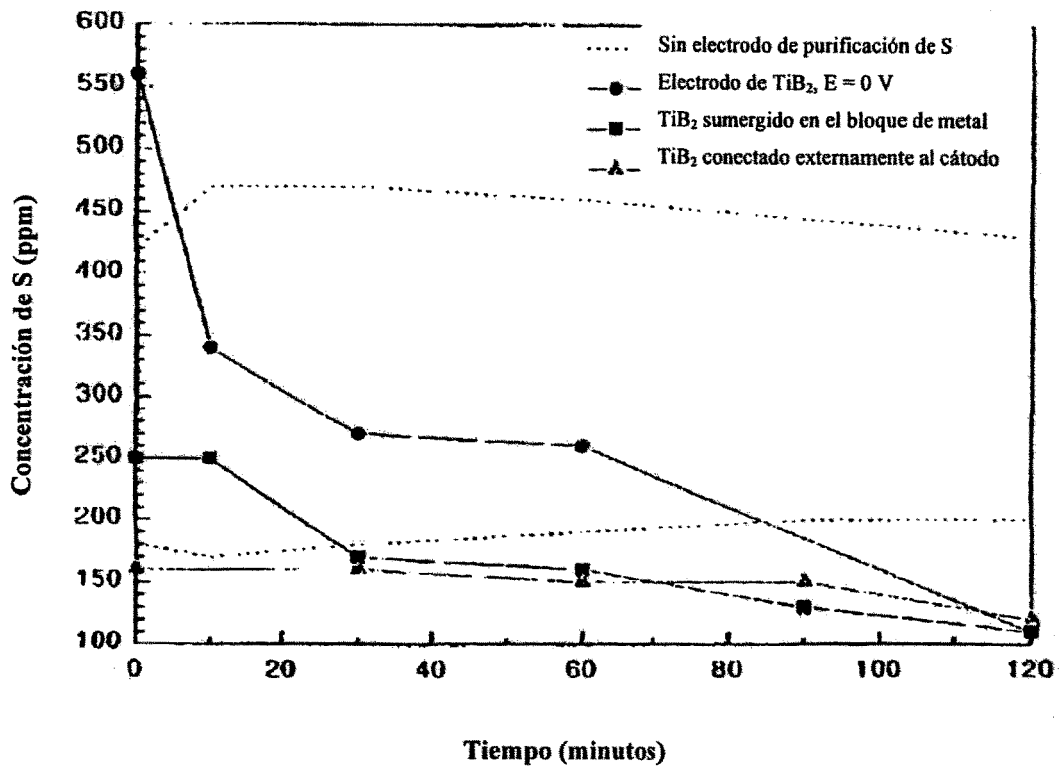


FIG. 7

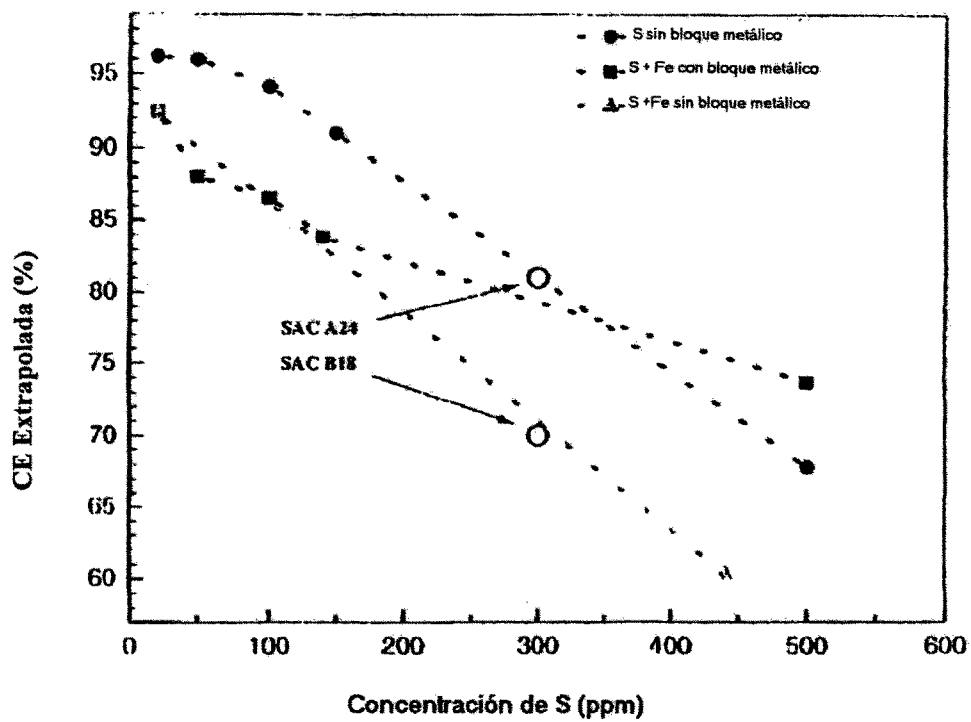


FIG. 8

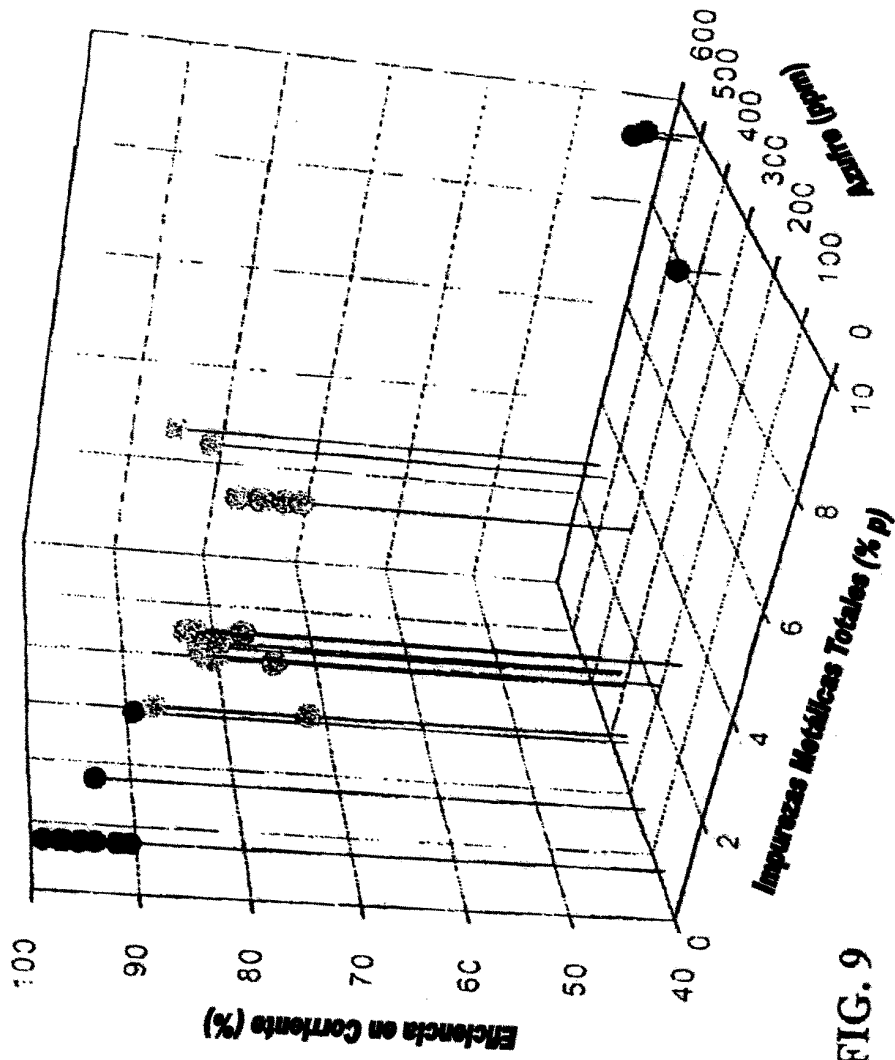


FIG. 9

FIG. 10b



FIG. 10d



FIG. 10a



FIG. 10c



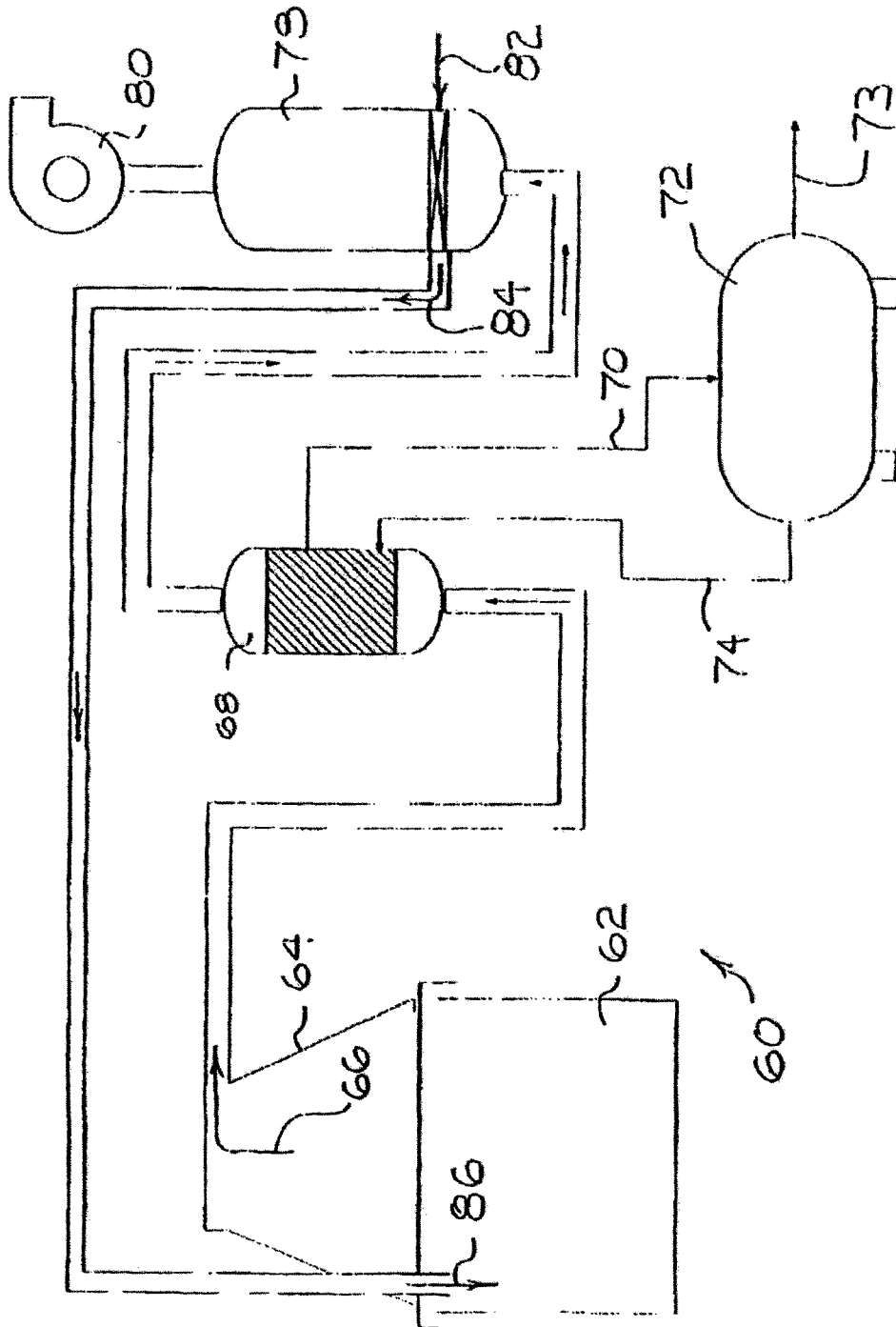


FIG. 11

Azufre en Al₂O₃ = 60 ppm
Distribución del Azufre-Baño a Gas (S/SO₂) = 50
Celda de 240KA
El Azufre en Estado Estacionario en el Baño es 98 ppm

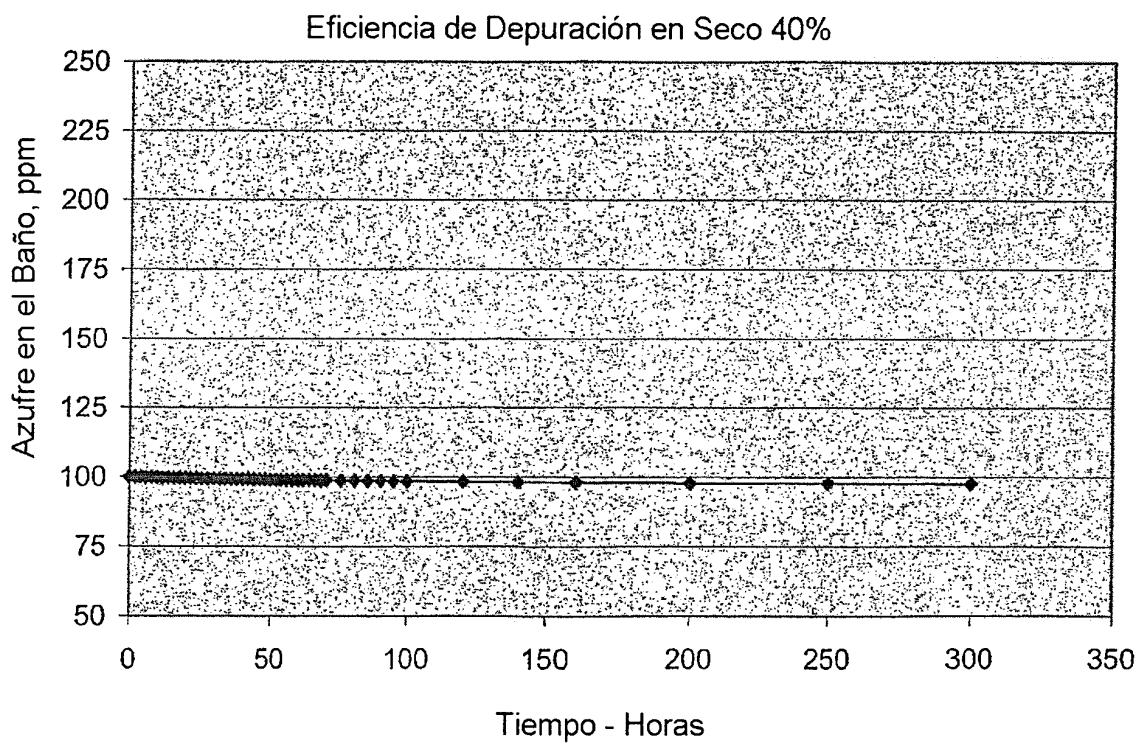


FIG. 12

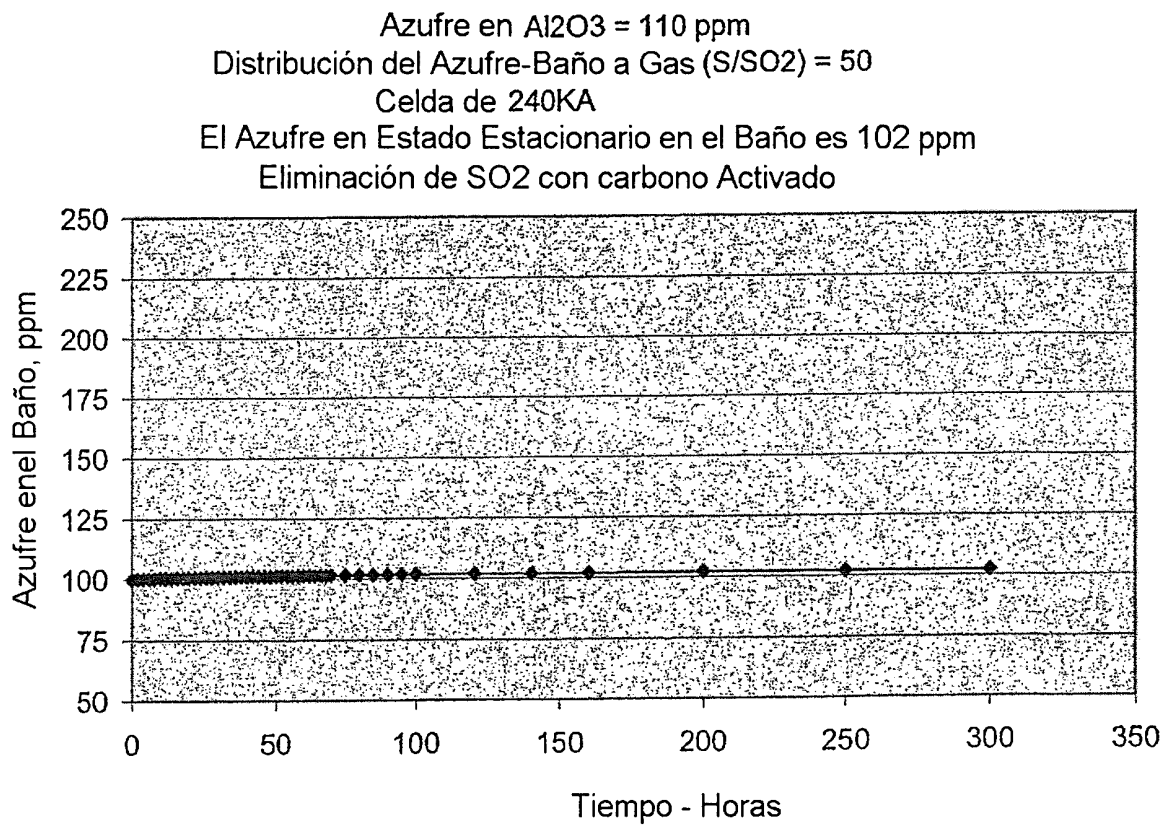


FIG. 13

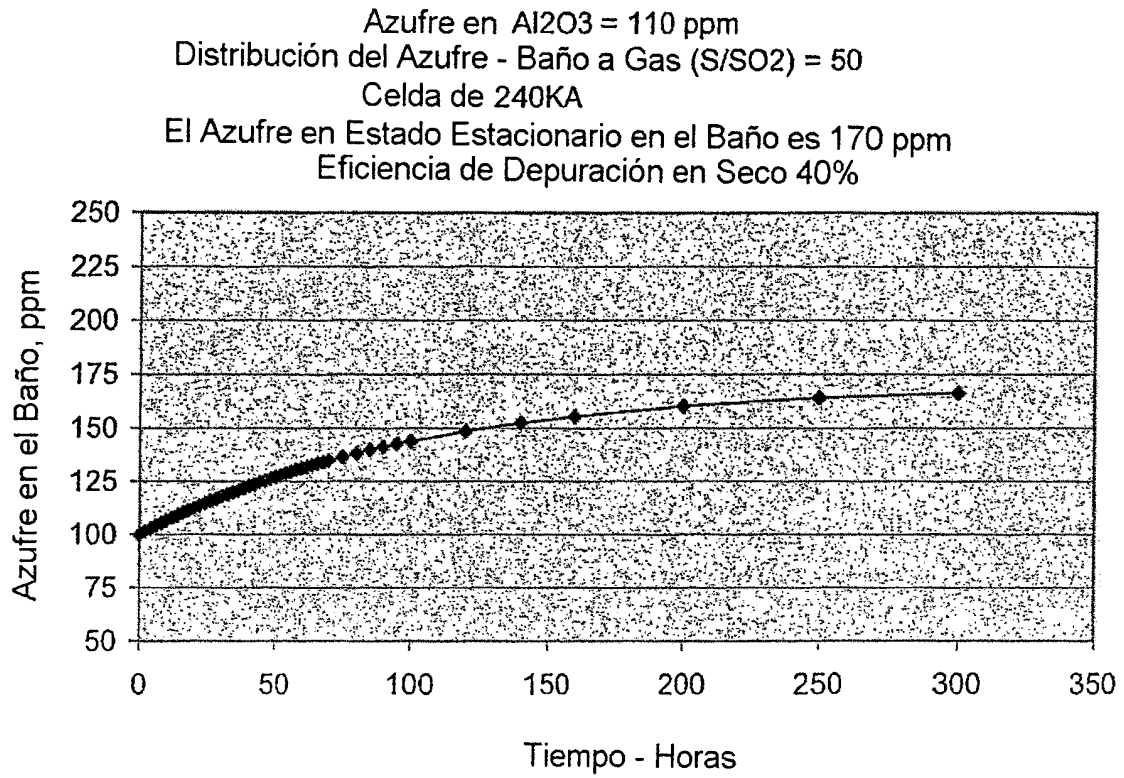


FIG. 14

Azufre en Al₂O₃ = 250 ppm
Distribución del Azufre - Baño a Gas (S/SO₂) = 50
Celda de 240KA
El Azufre en Estado Estacionario en el Baño es 374 ppm
Eficiencia de Depuración en Seco 40%

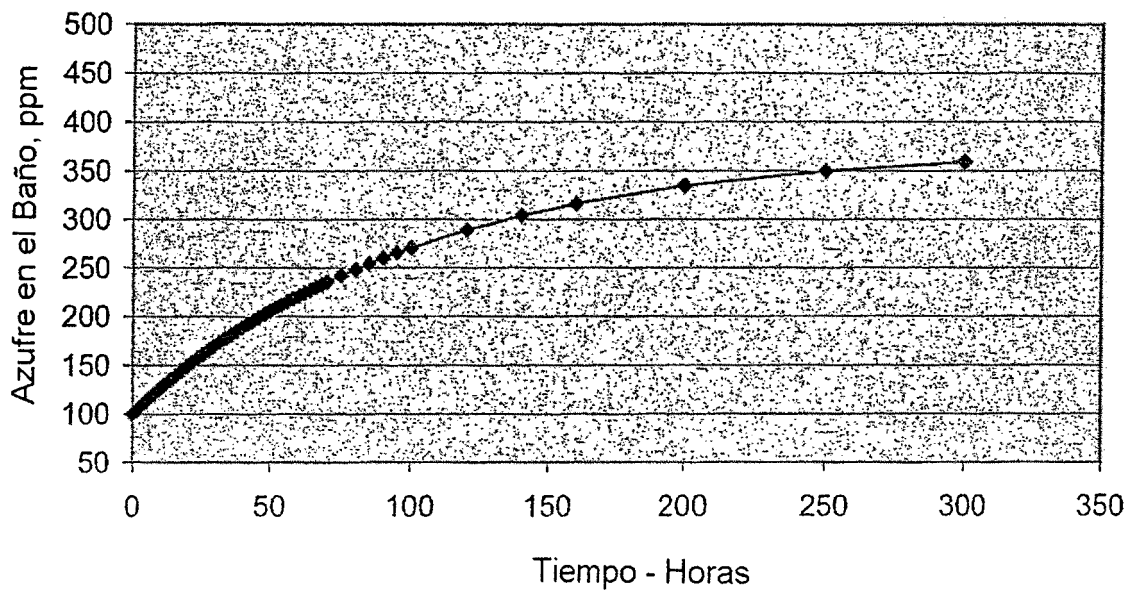


FIG. 15

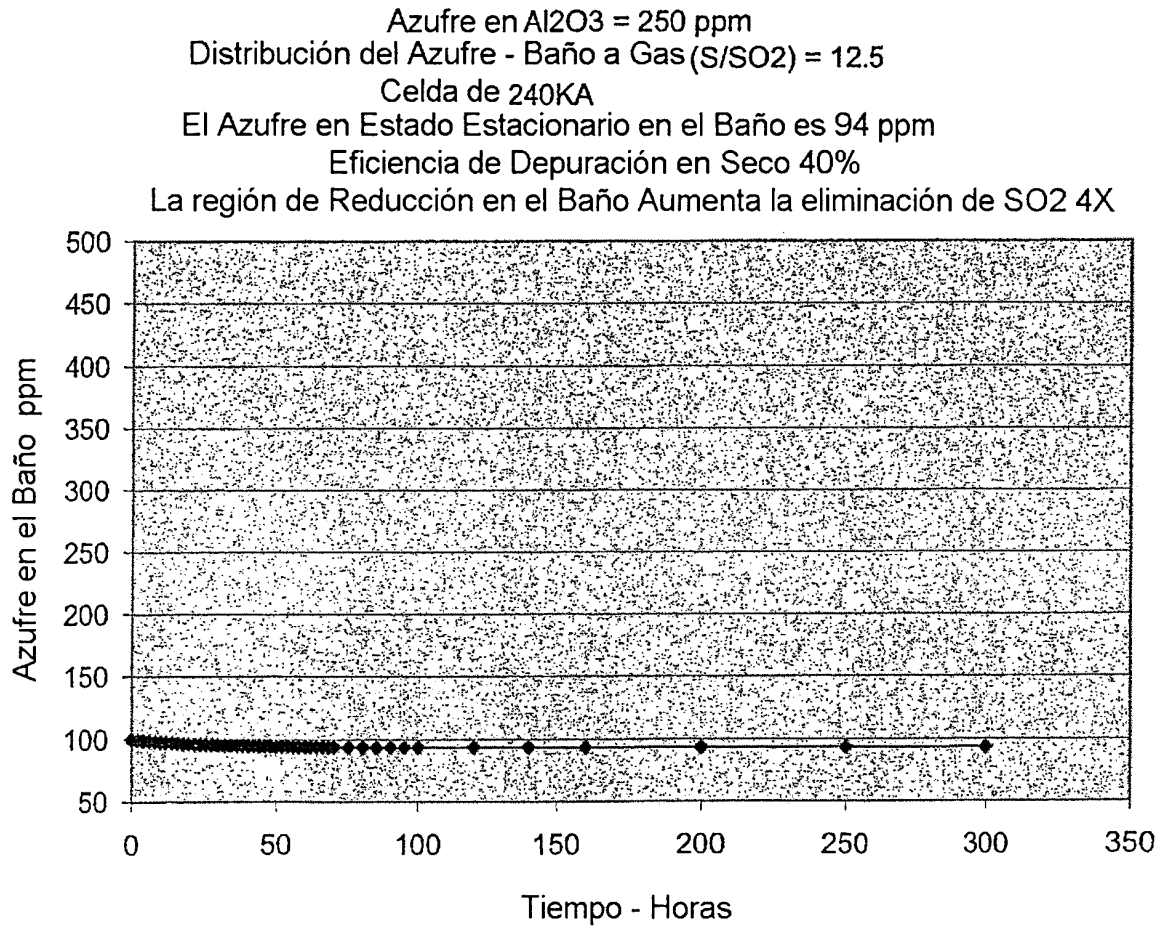


FIG. 16

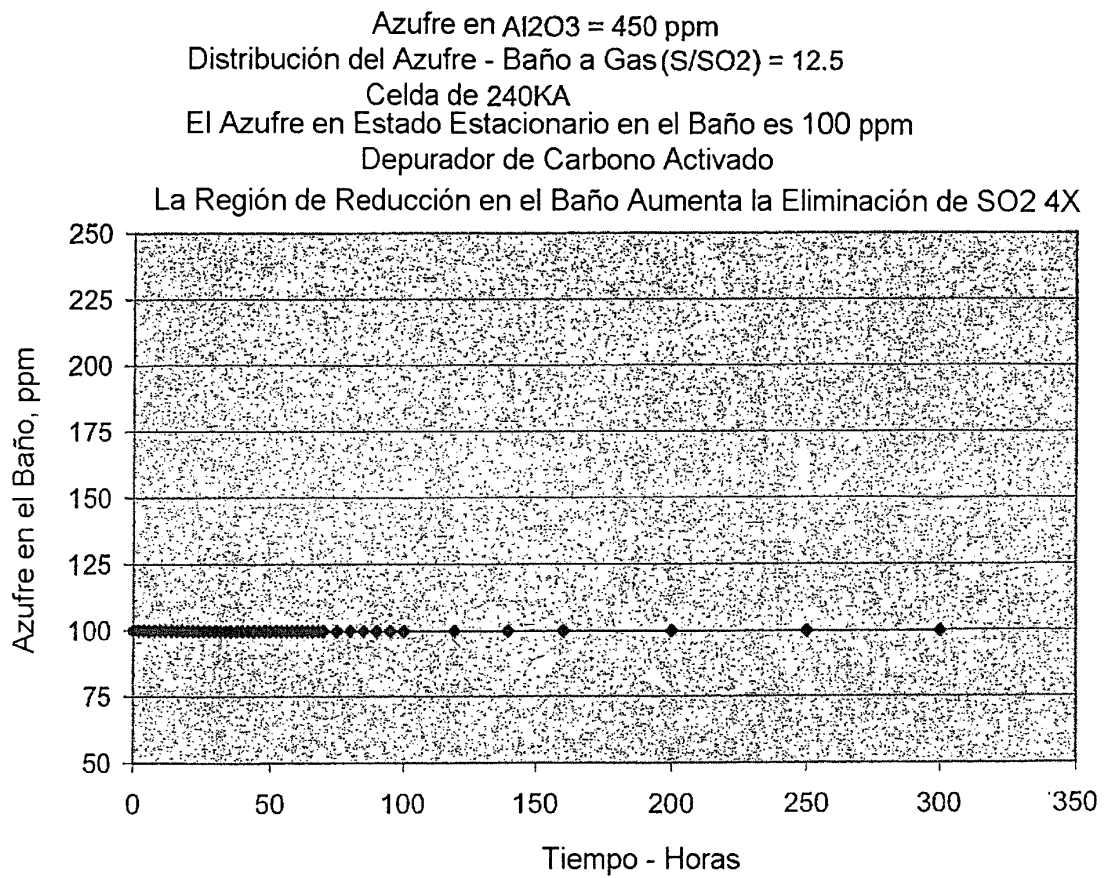


FIG. 17



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 292 328

② N° de solicitud: 200550009

③ Fecha de presentación de la solicitud: **05.08.2002**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | WO 9941431 A1 (NORTHWESTR ALUMINUM TECHNOLOGY) 19.08.1999, página 8, líneas 10-18; página 27, línea 31 - página 29, línea 3; reivindicaciones 1,17. | 1,3,11,20 |
| A | WO 0163012 A2 (ALCOA INC; ASTOLFO LEROY E JR D; MOORE ROBERT C) 30.08.2001, página 1, líneas 3-13. | 1-23 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.01.2008

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C25C 3/06 (2006.01)

C25C 3/08 (2006.01)

C25C 3/22 (2006.01)