

669.71 : 541.135

541.135 : 669.71

TDO 84-004

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS



LA ELECTROLISIS DE LA ALUMINA EN LA CRIOLITA FUNDIDA

MEDIDA DEL RENDIMIENTO DE CORRIENTE EN CUBAS DE LABORATORIO: CONDICIONES DE OPERACION E INFLUENCIA DE LA IMPURIFICACION EN FOSFORO Y VANADIO DEL ELECTROLITO.

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor Ingeniero de Minas presenta

JUAN JOSE DEL CAMPO GOROSTIDI

OVIEDO 1984



R. G. 227

A mi esposa Covadonga

A mi hijo Juan

A mis padres

## AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al decidido apoyo que han prestado al autor, a lo largo de los últimos 6 años, un conjunto de entidades y personas para los que todo agradecimiento resulta insuficiente.

El trabajo ha sido desarrollado en el INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA - de la UNIVERSIDAD TECNICA DE NORUEGA (TRONDHEIM) y en el DEPARTAMENTO - DE METALURGIA EXTRACTIVA de la ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS - DE MINAS DE OVIEDO. Sin embargo, una buena parte de los conocimientos - que lo hicieron posible fueron adquiridos en el DEPARTAMENTO DE QUIMICA - FISICA del INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS APLICADAS DE LYON (FRANCIA) y en el ejercicio de la actividad profesional en la EMPRESA NACIONAL - DEL ALUMINIO, S.A. (ENDASA).

A mi director de tesis, D. José Pedro SANCHO MARTINEZ, catedrático de - Metalurgia extractiva de la E.T.S. de INGENIEROS DE MINAS DE OVIEDO, - quiero agradecer su total confianza, apoyo, consejo y guía no sólo por cuanto tiempo ha dedicado al enfoque, estudio y discusión de este trabajo, sino por su contribución a mi formación profesional desde el año - 1976 en que me ayudó a descubrir los atractivos de la metalurgia extractiva del aluminio. Igualmente, deseo expresarle mi más sincero agradecimiento por la acogida que recibí en su Departamento, al cual poco he dado y del que mucho he recibido.

En el momento de citar al Departamento de Metalurgia Extractiva, no puedo sustraerme a nombrar a D. Luis FERNANDEZ VELASCO (q.e.p.d.), Catedrático de Metalurgia y Director de la Escuela. El fue mi primer profesor de Metalurgia y su recuerdo permanece vivo aún.



A la EMPRESA NACIONAL DEL ALUMINIO S.A. (ENDASA) quiero agradecer la excepcional oportunidad que me ofreció para adquirir una sólida formación acerca de los fundamentos científicos del proceso HALL-HEROULT, mediante sendas estancias en centros de investigación de Francia y Noruega, - así como múltiples viajes profesionales a distintos países. Nunca olvidaré el apoyo moral y comprensión que recibí de D. Domingo FERNANDEZ - AGLIO, director de la factoría de Avilés durante mi etapa de formación. Igualmente, quiero expresar a D. Gabino Luis FERNANDEZ Riestra, actual director de la fábrica de Avilés, mi gratitud por la confianza que siempre me ha dispensado y por la oportunidad que me brindó para incorporar en el proceso industrial los conocimientos adquiridos a lo largo de - muchos años de estudio y ensayo.

Al profesor Maurice ROLIN, Jefe del Departamento de QUIMICA-FISICA del INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS APLICADAS DE LA UNIVERSIDAD DE LYON, le agradezco todo lo que de él y sus colaboradores aprendí durante mi estancia de 6 meses en el citado centro. Sus enseñanzas en todo lo referente a la termodinámica del electrolito y a la gramática francesa fueron muy fructíferos y agradables. El calor humano de su acogida dejó en mí huella imborrable.

Para el doctor Jean Pierre MILLET, profesor del DEPARTAMENTO DE QUIMICA -FISICA del INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS APLICADAS DE LA UNIVERSIDAD DE LYON, de quien aprendí tanto o más en el aspecto humano como en el científico no encuentro palabras capaces de expresar lo que su recuerdo evoca en mí. Su sistemática, rigor, perseverancia y seriedad, unidas a sus extraordinarias cualidades personales hacen de él persona inolvidable.

Al profesor Kai GRJOTHEIM, de la UNIVERSIDAD DE OSLO y " alma mater " - del equipo de trabajo dedicado al estudio de la electrolisis de la alumina en la UNIVERSIDAD DE TRONDHEIM quiero expresarle mi profundo agradecimiento por la dirección del trabajo experimental. Ha sido para mí -

un honor poder trabajar con él y con su equipo de colaboradores, entre los que brillan con luz propia el profesor Jomar THONSTAD del INSTITUTO DE ELECTROQUIMICA INDUSTRIAL y el Doctor Dagfinn BRATLAND del INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA. Las pacientes discusiones tenidas, tanto en -- TRONDHEIM como en OSLO, a lo largo del desarrollo del trabajo serán -- siempre modelo de trabajo a imitar.

Al profesor ØYE, director del INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA de la misma Universidad he de agradecer la magnífica organización de mi estancia en el mismo, haciéndole extensivo mi reconocimiento a la amabilidad y -- eficacia de todo su staff.

Al doctor Kangjo CHO de la UNIVERSIDAD DE COREA en TOKYO, becario en el INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA, mi recuerdo por el gran trabajo desarrollado en los estudios de solubilidad de impurezas de fósforo y vanadio en la criolita fundida. Su predisposición al trabajo no se olvida -- fácilmente.

A todo el personal de la Cátedra de Metalurgia y al Sr. GEIJO de Medios Audiovisuales, por el excelente trabajo realizado con las diapositivas, quiero agradecer su desinteresada colaboración.

A Dña. Rosa FERNANDEZ BARREIRO, mecanógrafa de la EMPRESA NACIONAL DEL ALUMINIO, he de agradecer su gentileza por haber realizado, con exquisito cuidado, a ratos libres, la cuidada mecanografía de este trabajo.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I. <u>PREAMBULO</u>	
I.1 <u>GENESIS DE LOS MINERALES DE ALUMINIO</u>	2
I.1.1 <u>Rocas ígneas</u>	5
I.1.2 <u>Rocas sedimentarias</u>	6
I.1.3 <u>Rocas metamórficas</u>	13
I.2 <u>MENAS DE ALUMINIO. CONSIDERACION MENAS NACIONALES</u>	17
I.3 <u>PROCESOS DE OBTENCION DE ALUMINA</u>	22
I.3.1 <u>Introducción</u>	22
I.3.2 <u>Procesos alternativos</u>	23
I.3.3 <u>Proceso Bayer</u>	31
I.3.3.1 <u>La Bauxita</u>	31
I.3.3.2 <u>Preparación del mineral</u>	40
I.3.3.3 <u>Digestión</u>	43
I.3.3.4 <u>Filtración</u>	44
I.3.3.5 <u>Precipitación</u>	44
I.3.3.6 <u>Calcinación</u>	46
I.4 <u>PROCESOS DE OBTENCION DE ALUMINIO</u>	50
1.4.1 <u>Introducción: Breve reseña histórica</u>	50
1.4.2 <u>Producción mundial de aluminio</u>	52
1.4.3 <u>Nuevos procesos de obtención de aluminio</u>	54
I.4.3.1 <u>Proceso ALCOA</u>	57
I.4.3.2 <u>Electrolisis del Nitruro de aluminio</u>	68
I.4.3.3 <u>Electrolisis del sulfuro de aluminio</u>	68
I.4.3.4 <u>Subcloruro modificado</u>	70
I.4.3.5 <u>Reducción directa de la bauxita</u>	71
1.4.4 <u>Proceso Hall-Hérault</u>	73

II.	<u>ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DEL PROCESO HALL-HEROULT. IMPUREZAS:</u> <u>SU PROCEDENCIA Y EFECTO</u>	
II.1	<u>FUNDAMENTOS CIENTIFICOS DEL PROCESO HALL-HEROULT</u>	85
II.1.1	<u>Introducción</u>	85
II.1.2	<u>El electrolito</u>	86
II.1.2.1	<u>Generalidades</u>	86
II.1.2.2	<u>Componentes del electrolito</u>	87
II.1.2.2.1	Criterios de elección	87
II.1.2.2.2	Aditivos potenciales	88
II.1.2.2.3	Influencia de los aditivos en las propiedades químico-físicas del - electrolito	90
	a) Diagramas de fase	90
	b) Densidad	98
	c) Viscosidad	101
	d) Conductividad eléctrica	105
	e) Propiedades superficiales	109
II.1.2.3	<u>Disolución de la alúmina</u>	114
II.1.2.4	<u>Consideraciones estructurales</u>	118
II.1.3	<u>Las reacciones electroquímicas</u>	123
II.1.3.1	<u>Generalidades</u>	123
II.1.3.2	<u>Reacción catódica</u>	125
II.1.3.3	<u>Reacción anódica</u>	142
II.1.3.3.1	Mecanismo normal	142
II.1.3.3.2	Polarización anódica: Embalaje	149
II.1.4	<u>Rendimiento de corriente y balance energético</u>	153
II.1.4.1	<u>Rendimiento de corriente</u>	153
II.1.4.1.1	Introducción	153





	<u>Pág.</u>
II.3 <u>IMPUREZAS: SU ORIGEN Y EFECTOS</u>	205
II.3.1 <u>Introducción</u>	205
II.3.2 <u>Especificaciones de materias primas</u>	206
II.3.3 <u>Incidencia del lavado seco de los gases</u>	207
II.3.4 <u>Efecto de las impurezas</u>	210
III. <u>DETERMINACION DE SOLUBILIDADES DE COMPUESTOS DE FOSFORO Y VANADIO EN MEZCLAS DE CRIOLITA - ALUMINA</u>	
III.1 <u>INTRODUCCION</u>	214
III.2 <u>SOLUBILIDAD DEL PENTOXIDO DE VANADIO EN MEZCLAS FUNDIDAS DE CRIOLITA-ALUMINA</u>	214
III.2.1 <u>Técnica experimental</u>	214
III.2.1.1 <u>Equipo</u>	214
III.2.1.2 <u>Reactivos</u>	216
III.2.1.3 <u>Método operativo</u>	216
III.2.3 <u>Resultados</u>	219
III.2.4 <u>Discusión</u>	220
III.3 <u>DIAGRAMAS DE FASE CRIOLITA-ALUMINA-PIROFOSFATO DE SODIO</u>	223
III.3.1 <u>Introducción</u>	223
III.3.2 <u>Técnica experimental</u>	224
III.3.2.1 <u>Equipo</u>	224
III.3.2.2 <u>Reactivos</u>	227
III.3.2.3 <u>Método operativo</u>	227

	<u>Pág.</u>
III.3.3 <u>Resultados</u>	228
III.3.3.1 <u>Diagrama de fase criolita-pirofosfato de sodio</u>	228
III.3.3.2 <u>Diagrama ternario criolita-alúmina-pirofosfato de sodio</u>	228
III.3.4 <u>Consideraciones estructurales</u>	228
III.3.4.1 <u>Criometría. Bases teóricas</u>	228
III.3.4.2 <u>Modelos propuestos</u>	243
III.3.4.2.1 Parte rica en criolita	243
III.3.4.2.2 Parte rica en pirofosfato	246
III.3.4.3 <u>Discusión</u>	250
III.3.4.3.1 Parte rica en criolita	250
III.3.4.3.2 Parte rica en pirofosfato	250
IV. <u>REDUCCION ALUMINOTERMICA DE COMPUESTOS DE VANADIO Y FOSFORO</u>	
IV.1 <u>INTRODUCCION</u>	254
IV.2 <u>TECNICA EXPERIMENTAL</u>	255
IV.2.1 <u>Equipo</u>	255
IV.2.2 <u>Reactivos</u>	258
IV.2.3 <u>Método operativo</u>	259
IV.3 <u>RESULTADOS</u>	259
IV.4 <u>DISCUSION</u>	263
V. <u>CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CUBAS DE LABORATORIO Y MEDIDA DE LA INFLUENCIA EN EL RC DEL VANADIO Y FOSFORO</u>	

	<u>Pág.</u>
V.1 <u>INTRODUCCION</u>	265
V.2 <u>TECNICA EXPERIMENTAL</u>	267
V.2.1 <u>Introducción</u>	267
V.2.2 <u>Equipo</u>	271
V.2.3 <u>Reactivos</u>	280
V.2.4 <u>Método operativo</u>	281
V.3 <u>RESULTADOS</u>	288
V.3.1 <u>Influencia de los parámetros de operación en el RC</u>	288
V.3.1.1 <u>Influencia del volumen de baño por encima de la superficie anódica</u>	288
V.3.1.2 <u>Influencia del tamaño del ánodo</u>	292
V.3.1.3 <u>Influencia de la calidad del ánodo</u>	299
V.3.2 <u>Influencia en el RC de la impurificación en fósforo y vanadio del electrolito</u>	304
V.3.2.1 <u>Efecto de la impurificación en fósforo</u>	304
V.3.2.2 <u>Efecto de la impurificación en vanadio</u>	306
V.4 <u>DISCUSION</u>	
V.4.1 <u>Influencia de los parámetros de operación</u>	307
V.4.1.1 <u>Influencia del volumen de baño</u>	307
V.4.1.2 <u>Influencia del tamaño del ánodo</u>	308
V.4.1.3 <u>Influencia de la calidad del ánodo</u>	309

	<u>Pág.</u>
V.4.2 <u>Influencia de la impurificación en fósforo y vanadio</u>	309
VI. <u>CONCLUSIONES</u>	
VI.1 <u>ALCANCE DEL TRABAJO Y CONSIDERACIONES GENERALES</u>	312
VI.2 <u>SOLUBILIDAD DE IMPUREZAS</u>	313
VI.3 <u>REACCION QUIMICA ENTRE COMPUESTOS DE FOSFORO Y VANADIO Y EL ALUMINIO</u>	314
VI.4 <u>CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CUBAS DE LABORATORIO</u>	315
VI.4.1 <u>Dispositivo experimental</u>	315
VI.4.2 <u>Volumen de baño</u>	316
VI.4.3 <u>Tamaño del ánodo</u>	317
VI.4.4 <u>Calidad del ánodo</u>	317
VI.5 <u>INFLUENCIA EN EL RC DE LA IMPURIFICACION EN FOSFORO Y VANADIO</u>	318
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	320

I. PREAMBULO



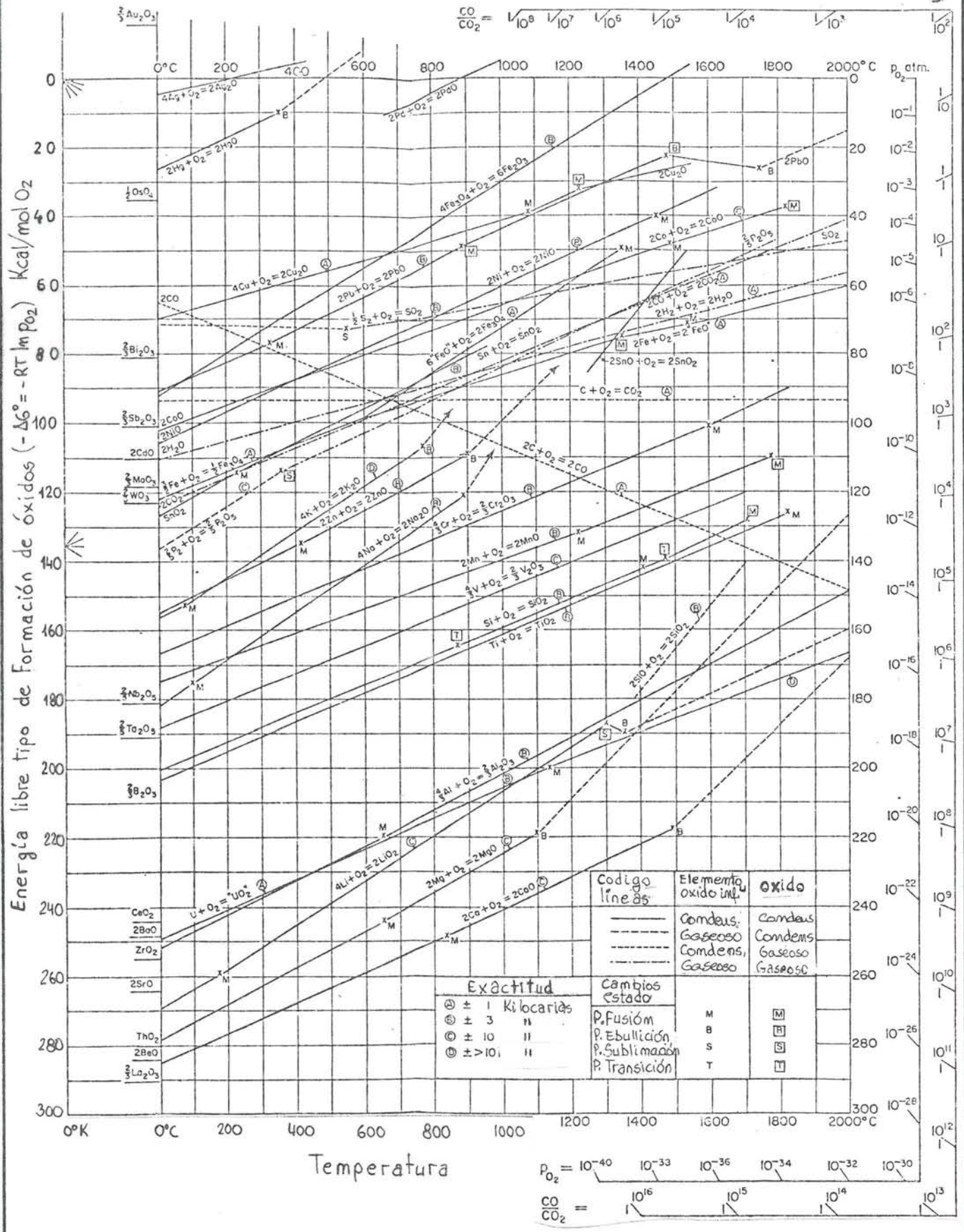
### I.1. GENESIS DE LOS MINERALES DE ALUMINIO

Dada la gran afinidad del aluminio por el oxígeno, evidenciada por la situación de la reacción de formación del óxido de aluminio en el diagrama de Ellingham (fig.1), nunca se encuentra en la naturaleza como elemento libre, sino formando compuestos oxigenados, principalmente aluminosilicatos.

Los silicatos comprenden gran número de minerales, aproximadamente la tercera parte del total de especies existentes, pudiendo estimarse que el 95% de la corteza terrestre está formada por tales compuestos. El predominio de los aluminosilicatos es un reflejo de la abundancia del oxígeno, silicio y aluminio en la citada corteza terrestre (47%, 28% y 8% aproximadamente). En tales compuestos, los átomos de silicio están en coordinación cuádruple con el oxígeno, siendo tan fuertes los enlaces silicio-oxígeno que los cuatro átomos de oxígeno ocupan los vértices de un tetraedro de dimensiones casi constantes y de forma regular, independientemente de cómo sea el resto de la estructura. Los distintos tipos de silicatos se distinguen en la forma de unirse unos tetraedros con otros, pudiendo establecerse la clasificación estructural representada en el Cuadro I.

Aún cuando existen menas potenciales de aluminio que presentan estructuras cristalinas diferentes a la laminar, destacamos por su importancia el grupo de los Filosilicatos. En él, cada tetraedro comparte tres átomos de oxígeno con los tres inmediatos. Este tipo de enlaces da lugar a una relación Si/O de 2/5, que constituye la unidad básica de todas las arcillas.

El aluminio puede presentarse también formando compuestos distintos a los silicatos, tales como: óxidos, hidróxidos, sulfatos, fosfatos (1), (2).



Energías libre tipo de formación de óxidos, siendo estado tipo las fases condensadas puras y los gases a lat.

FIG. 1

CUADRO I  
=====

CLASIFICACION ESTRUCTURAL DE LOS SILICATOS

Clasificación	Ordenación estructural	Si:O	Ejemplos
Nesosilicatos	Tetraedros independientes..	1:4	Forsterita, $Mg_2SiO_4$
Sorosilicatos	Cada dos tetraedros comparten un oxígeno .....	2:7	Hemimorfita, $Zn_4Si_7O_{27}(OH)_2 \cdot H_2O$
Ciclosilicatos	Anillos de tetraedros, cada uno de los cuales comparte dos oxígenos con los inmediatos .....	1:3	Berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Inosilicatos	Cadenas simples de tetraedros, cada uno de los cuales comparte dos oxígenos con los inmediatos .....	1:3	Enstatita, $MgSiO_3$
Filosilicatos	Dobles cadenas de tetraedros, que comparten alternativamente dos y tres oxígenos.....	4:11	Antofilita, $Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
	Láminas de tetraedros, cada uno de los cuales comparte tres oxígenos con los inmediatos .....	2:5	Arcillas
Tectosilicatos	Armazón de tetraedros, cada uno de los cuales comparte cuatro oxígenos con los inmediatos.....	1:2	Cuarzo, $SiO_2$ Nefelina, $NaAlSi_3O_8$



Los materiales aluminosos pueden presentarse en: las rocas primarias ígneas; las rocas secundarias originadas en la destrucción y sedimentación de aquéllas; y/o en las rocas metamórficas.

#### I.1.1. Rocas ígneas

Proceden de la solidificación de los magmas: masas fundidas de silicatos que pueden dar lugar a diversos tipos de formaciones minerales. El ambiente magmático se caracteriza por temperaturas altas y moderadas, así como por una variación muy amplia de la presión. Los magmas están constituidos por compuestos de alto punto de fusión y baja presión de vapor (silicatos), así como por gases y vapores ( $H_2O$ ,  $SH_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $HF$ , etc.) que tienden a disminuir la viscosidad del magma y su temperatura de solidificación. Este contraste en las propiedades químico-físicas de los dos grupos de constituyentes magmáticos favorece la concentración de sustancias metálicas útiles que se conocen con el nombre de depósitos minerales.

Se considera que las rocas ígneas proceden de dos magmas primarios que posteriormente se fueron diferenciando, a saber: magmas de granodiorita-basalto y magmas de basalto-gabro. El porcentaje de alúmina en ambos es similar: 16-14%

Resulta difícil establecer una clasificación inequívoca de las rocas ígneas, por cuanto que los criterios que se pueden seguir para establecerla son muchos: composición química, composición mineral, textura, etc.

Si atendemos a la clasificación mineralógica, se distinguen dos grupos: MINERALES FELSICOS (LEUCOCRATOS) y MINERALES MAFICOS (MELANOCRATOS), constituidos por: Feldespato, Feldespatoide y Cuarzo los primeros y Micas, Piroxenos, Anfibolas, Olivino, Apatita, Biotita, etc. los segundos.

Dicha clasificación separa por una parte al cuarzo y a los aluminosilicatos de potasio, calcio y sodio, de los minerales ferromagnesianos. Las menas potenciales de aluminio pertenecen mayoritariamente al denominado grupo FELSICO.

La cristalización de un magma es un proceso complejo, dada la mezcla de materiales fundidos que lo constituye, conociéndose como proceso de diferenciación magmática.

Los minerales básicos de bajo contenido en silicio son los que cristalizan en primer lugar, seguidos de sulfuros y óxidos de diferentes metales. Siguen los silicatos intermedios y finalmente los minerales ácidos.

Terminada la fase ortomagmática comienza la fase pegmatítica, durante la cual el agua magmática, enriquecida en volátiles y conteniendo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  se inyecta en las rocas encajantes formándose pegmatitas.

Por último, tiene lugar el llamado estado hidrotermal, en el cual se forman fundamentalmente minerales no silicatados. (3) (4)

La fig. 2 muestra esquemáticamente el proceso de diferenciación magmática o de cristalización fraccionada antes descrito. Se presentan menas potenciales de aluminio en todas las fases del proceso de solidificación magmática.

#### I.1.2. Rocas sedimentarias

La exposición de las rocas ígneas a la acción de los agentes atmosféricos ocasiona la erosión de las mismas, su descomposición química, disolución y transporte. Como consecuencia de este proceso, que se caracteriza por realizarse a temperaturas bajas y a presión -

próxima a la atmosférica, los constituyentes más solubles son disueltos por el agua, enriqueciéndose el residuo en los productos insolubles.

Los feldspatos, feldespatoideos y otros aluminosilicatos al someterse a lixiviación pierden cationes alcalinos y alcalino-térreos, así como sílice, enriqueciéndose el residuo en óxidos, hidróxidos y silicatos hidratados de hierro, aluminio, etc.

Los procesos que pueden tener lugar son dos fundamentalmente: Síntesis de minerales arcillosos y Formación de hidróxidos de aluminio. El ataque de una roca conteniendo aluminio daría lugar a una cadena del tipo de la representada en la fig. 3.

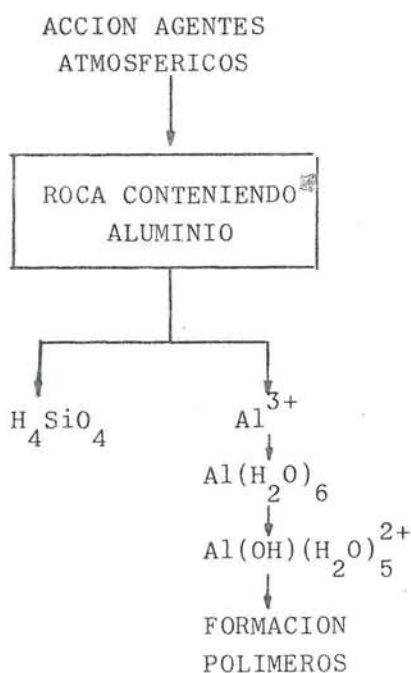
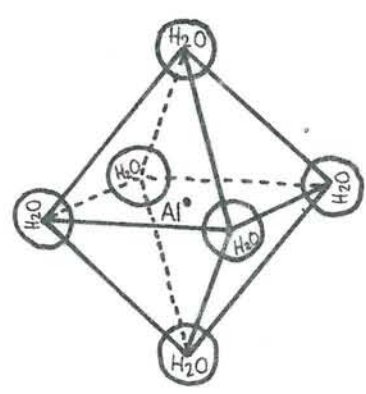


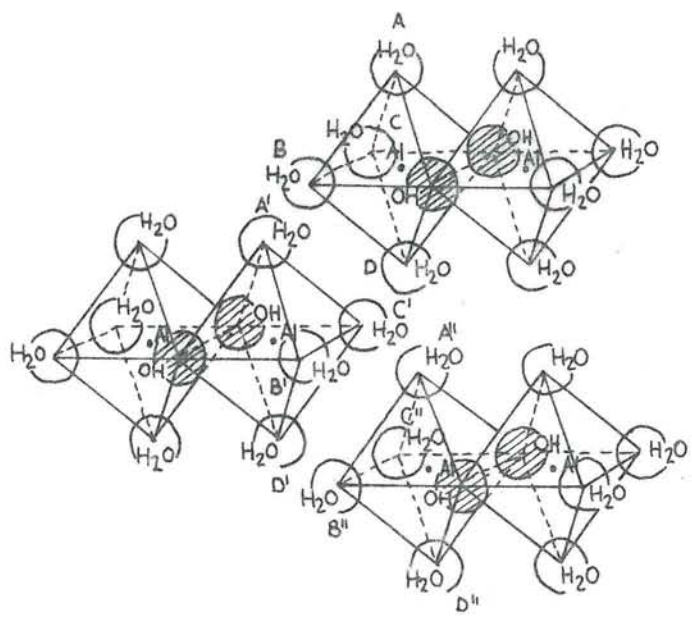
Fig. 3

Los cationes aluminio liberados se coordinan octaédricamente con 6 moléculas de agua, véase fig. 4. Sin embargo, al ser similares los radios iónicos de los aniones  $\text{OH}^-$  u  $\text{O}^{2-}$  y de la molécula de agua, pueden sustituirse mutuamente con facilidad, siendo por tanto posible la pérdida de un protón con formación del ión complejo  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ .



REPRESENTACION ESQUEMATICA DE IONES ALUMINIO HIDRATADOS  $Al(H_2O)_6^{+3}$

FIG. 4



POLIMERIZACION CON DOBLE PUENTE  $OH^-$

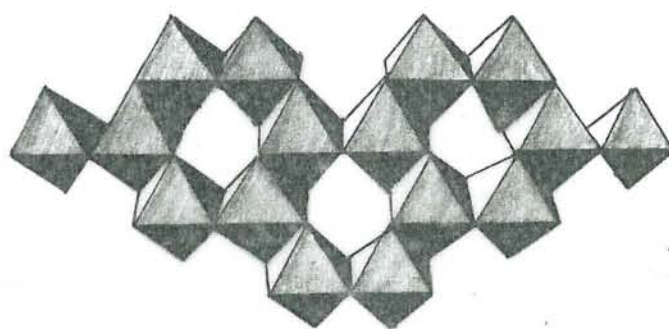
FIG. 5

Este es el paso previo a la polimerización de los mismos para formar cadenas con doble puente  $\text{OH}^-$ , por medio de los cuales se unen los octaedros constituyendo dímeros (fig.5), que mediante posterior pérdida de protones dan lugar a cadenas del tipo de la representada en la fig. 6, que corresponde a la gibbsita (6).

La síntesis de minerales arcillosos tiene lugar al ser atacadas las rocas primarias con liberación de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  al mismo tiempo que el aluminio. Ambos compuestos, en disolución, dan lugar a la formación de polímeros silico-aluminosos que evolucionan hasta constituir las arcillas. El proceso de meteorización se detiene al constituirse un residuo insoluble formado por minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos se clasifican en dos grandes grupos:

Amorfos	Grupo Alofana.	Son cuantitativamente minoritarios
Cristalinos	<u>Dos capas.</u>	{ Grupo de la Haloisita { Grupo de la Caolinita  Son estructuras laminares compuestas de una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina.
	<u>Tres capas.</u>	{ Grupo de la Montmorillonita { Grupo de la Illita  Son estructuras laminares compuestas de dos capas de tetraedros de sílice y una central detriooctaedros o di-octaedros de alúmina.
	<u>Capas mixtas</u>	Grupo de la Clorita
	<u>Estructuras cadena</u>	Atapulgita, Sepiolita, etc.



REPRESENTACION ESTRUCTURAL  
DE LA GIBBSITA

---

FIG. 6

De acuerdo con GRIM (5), la formación de Caolinita está favorecida por condiciones atmosféricas en las que el agua abunda y la circulación es tan rápida que permite mantener una baja concentración de soluto. Los minerales del grupo de la montmorillonita, al contrario, se forman en condiciones en las que el agua es menos abundante, en estas condiciones el pH de las disoluciones es alcalino y las concentraciones de soluto relativamente elevadas.

Si las condiciones son tales que el régimen de lluvias es abundante, puede mantenerse una baja concentración de sílice en el residuo, lo que favorece la formación de bauxitas frente a la de arcillas. Estas condiciones son típicas de regiones tropicales. El proceso se denomina bauxitización o lateritización.

Según DEGENS (7), los depósitos de bauxitas se forman en dos etapas. La primera de ellas consiste en la liberación de cationes aluminio procedentes de feldespatos y otras rocas primarias, para formar minerales arcillosos. La segunda etapa consistiría en la extracción de la sílice por lixiviación, constituyéndose así un residuo de hidróxido de aluminio y óxidos o hidróxidos de hierro, manganeso, etc., junto con algunos silicatos hidratados.

El hidróxido de aluminio se presenta normalmente como gibbsita, boehmita y/o diásporo. Tanto la boehmita como el diásporo son oxihidróxidos.

Si el contenido en óxido férrico es importante en lugar de bauxitas se denominan lateritas.

Las bauxitas son las menas de aluminio más importantes, su contenido medio en  $Al_2O_3$  supera el 75%. Las arcillas le siguen en importancia dentro de las rocas sedimentarias; para el grupo de la Caolinita y de la Haloisita el contenido de alúmina es próximo al 40%.

### I.1.3. Rocas metamórficas

Los cambios de presión y temperatura que van asociados a los procesos orogénicos, así como la acción de fluidos químicamente activos, producen cambios físicos y químicos en las rocas ígneas y sedimentarias. Tales cambios pueden consistir en modificaciones de la textura, recristalización o formación de nuevos minerales, sin excluir la simple trituración, sin o con poca recristalización.

Generalmente se admiten dos tipos de metaformismo: Térmico o de contacto y Regional.

El primero de ellos tiene lugar en zonas próximas a las rocas plútonicas, debiéndose la temperatura a la cercanía del magma intrusivo. La extensión de las aureolas de contacto varía en función del tamaño de la intrusión, observándose zonas de distinta composición mineralógica según se avanza desde el contacto hacia fuera.

El metaformismo regional se desarrolla en grandes extensiones y se debe principalmente a las presiones tectónicas que se originan en la formación de montañas y procesos orogénicos.

La composición mineralógica de las rocas metamórficas está determinada por la composición de la roca original y por la presión y temperatura a las que tuvo lugar el metamorfismo.

Resulta difícil precisar el momento en el que se inicia el metaformismo ya que la misma diagénesis induce cierto grado de recristalización. Por otra parte, existen evidencias experimentales de que profundidades de 6-7 Km. y temperaturas de 150°C no son suficientes para provocar el metamorfismo, que puede comenzar a los 150-200°C en condiciones de actividad orogénica importantes. La frontera del metamorfismo está delimitada por la fusión de las rocas, que lógicamente es fun

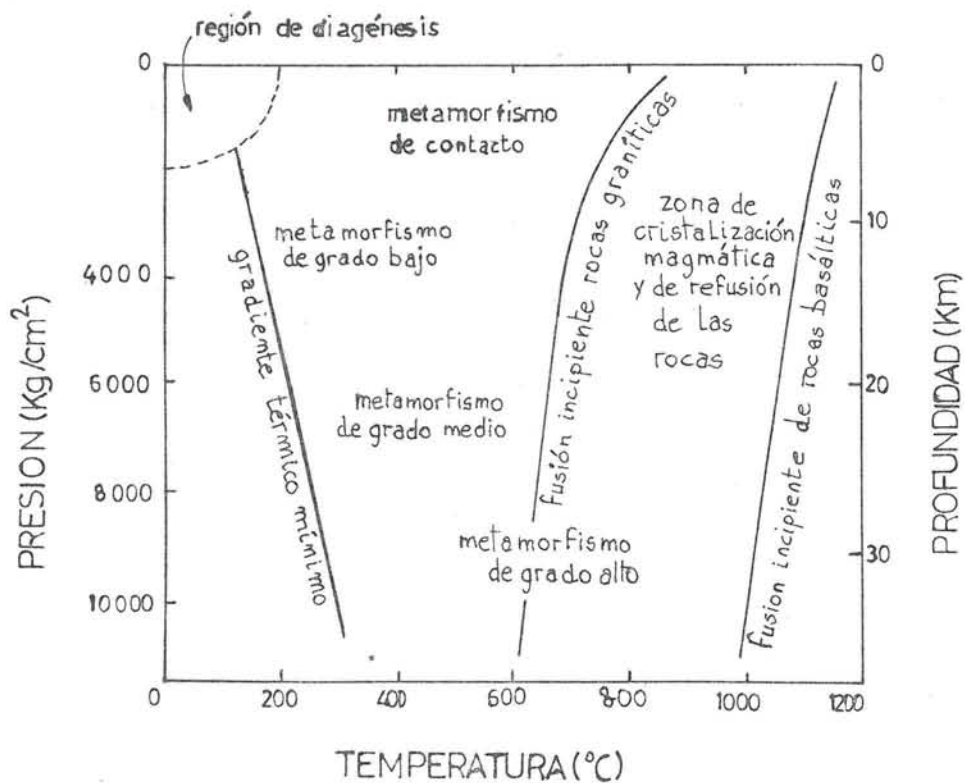


ción de la composición química de las mismas.

Con objeto de establecer una clasificación de las rocas metamórficas aluminosas más importantes, podemos considerar tres grados de metamorfismo, a saber: bajo, medio y alto. No hay duda alguna acerca de la arbitrariedad de tal clasificación, ya que el metamorfismo es un proceso continuo no subdivisible en intervalos de límites definidos, sin embargo este criterio resulta útil para el fin propuesto.

En el Cuadro II puede observarse la relación entre el grado de metamorfismo y la temperatura y presión (profundidad)

CUADRO II



CUADRO III

CATIONES PRESENTES	GRADO DE METAMORFISMO		
	BAJO	MEDIO	ALTO
Si, Al		-----CIANITA-----	
			-----ANDALUCITA-----
			-----SILIMANITA-----
Si, Al, Fe		-----ESTAUROLITA-----	
Si, Mg, Fe, Al	-----CLORITA-----		-----CORDIERITA-----
Si, Ca, Mg, Fe, Al	-----HORNABLENDA-----		-----AUGITA-----
Si, Ca, Al	-----GRUPO DE LA EPIDOTA-----		
	<u>ZEOLITAS CALCICAS</u>		
Si, Ca, Na, Al	-----ALBITA-----		-----PLAGIOCLASAS-----
			-----ESCAPOLITA-----
Si, K, Al	-----MOSCOVITA-----		
	-----MICROCLINA-----		-----ORTOSA-----
Si, K, Al, Fe, Mg		-----BIOTITA-----	

Por último, hemos de hacer referencia a la génesis de sulfatos de aluminio. Su formación se debe a la acción sulfatadora sobre arcillas y pizarras. Los más representativos son los minerales de tipo ALUNITA, que contienen más del 35% de alúmina.

## I.2. MENAS DE ALUMINIO. CONSIDERACION MENAS NACIONALES

Como se puede deducir de la exposición que efectuamos en el apartado anterior, existen menas potenciales de aluminio en los tres tipos de rocas presentes en la naturaleza: ígneas, sedimentarias y metamórficas. En el cuadro IV se presenta una clasificación de las mismas según su origen.

Los materiales aluminosos de las rocas metamórficas, aún cuando tienen contenidos elevados en alúmina, se presentan en yacimientos diseminados, siendo difíciles y costosas las labores de extracción, lo que limita su aprovechamiento rentable.

Con respecto a las menas de aluminio de rocas ígneas, cabe decir lo mismo, aún cuando los feldespatos y feldespatoides tales como: Anortita, Nefelina, Leucita, etc. han sido propuestos, y en ciertos casos utilizados, como menas alternativas.

Constituyen, por tanto, los minerales de aluminio de las rocas sedimentarias las menas más importantes. De todos ellos han de destacarse tres: Bauxitas, Arcillas y Alunitas.

Alcanzado este punto nos parece oportuno realizar algunas consideraciones acerca de las menas de aluminio nacionales. Para ello nos hemos basado fundamentalmente en el estudio bibliográfico sistemático realizado por GUTIERREZ CLAVEROL (8).

De los materiales aluminosos existentes en España, sólo presentan cierto interés potencial los de tipo sedimentario. Dentro de éstos se distinguen tres grandes clases de materiales: Rocas Caoliníticas, Bauxitas y Alunitas.

CUADRO IV  
=====

MENAS PRINCIPALES DE ALUMINIO

ROCA	MINERAL	FORMULA	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<u>1. IGNEAS</u>			
Feldespatos	ANORTITA	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	36
	ALBITA	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	20
Feldespatoides	NEFELINA	$\text{Na(AlSiO}_4)$	
	LEUCITA	$\text{K(AlSiO}_4)$	
Micas	MOSCOVITA	$\text{KAl}_2(\text{OH,F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	39
<u>2. SEDIMENTARIAS</u>			
Bauxitas	BOEHMITA	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
	DIASPORO	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
	GIBBSITA	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65
Arcillas	CAOLINITA	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	40
	HALOISITA	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39
	ILLITA		29
	MONTMORILLONITA		20
	ALUNITA	$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	37
<u>3. METAMORFICAS</u>			
	CORINDON	$\text{Al}_2\text{O}_3$	100
	ESPINELA	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	72
	ANDALUCITA	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_4$	63
	CIANITA	"	"
	SILLIMANITA	"	"

### Rocas Caoliníticas

Por su elevado contenido en alúmina, así como por la importancia de sus reservas, adquieren singular relevancia.

Considerando el caolín desde el punto de vista de mena de aluminio, los yacimientos españoles de mayor importancia son los depósitos sedimentarios de La Coruña y Pontevedra. Son cuencas sedimentarias en las que alternan arcillas, arenas y lignitos. De estos yacimientos se explotan en la actualidad los niveles de lignitos, constituyendo los citados caolines el " estéril ".

Otro tipo de caolines está constituido por los yacimientos sedimentarios del Cretácico inferior, que se presentan en el Centro y Este de la Cordillera Ibérica. Los depósitos son alternantes en niveles arenosos y limo - arcillosos, en ocasiones con niveles carbonosos. Su contenido medio en alúmina es del 27%. Son importantes por sus reservas.

Por último, pueden considerarse algunos tramos pizarrosos de la cuenca carbonífera central asturiana, pertenecientes al Paleozoico.

### Alunitas

La zona que presenta más interés es la de Segovia (Riaza). El interés de estos yacimientos se basa en:

- . Volumen de reservas probables superiores a los 200 millones de toneladas.
- . Relativa uniformidad mineralógica. La mayoría del yacimiento - está formado por arcillas y pizarras.
- . Ley media de alúmina próxima al 30%
- . Explotación a cielo abierto.

### Bauxitas

De las zonas existentes, sólo la Costero Catalana y Sur del Ebro - presenta ciertas posibilidades de utilización. Los aspectos positivos - de la mineralización son: disposición estratiforme del material aluminoso, reservas superiores a los 100 millones de toneladas y contenido en alúmina superior al 35%. El mayor inconveniente es la dificultad que - presenta su explotación a cielo abierto.

En la fig. 7 se muestra la localización de los diversos yacimientos.



DISTRIBUCION DE LOS  
YACIMIENTOS DE BAUXITA

FIG. 7



### I.3. PROCESOS DE OBTENCION DE ALUMINA

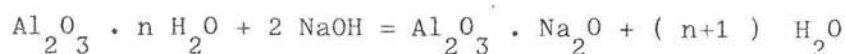
#### 1.3.1. Introducción

Puede considerarse que la primera alúmina fue obtenida por SAINTE-CLAIRE DEVILLE mediante la calcinación de alumbre amoniacal.

Este mismo investigador, entre 1856 y 1860, ideó el proceso que lleva su nombre para la obtención de alúmina a partir de bauxita. El procedimiento se basa en la calcinación a 1000-1100°C de una mezcla de bauxita molida y carbonato sódico, con formación de aluminato sódico soluble que es sometido a lixiviación, filtración y carbonatación. El precipitado de hidróxido de aluminio se somete a filtración, lavado y calcinación.

Aún cuando el proceso SAINTE-CLAIRE DEVILLE de obtención de alúmina sobrevivió al descubrimiento del proceso BAYER, fue este último - quien desde su puesta en marcha industrial en 1883 impuso progresivamente su hegemonía, siendo en nuestros días el proceso universalmente utilizado para la producción de alúmina metalúrgica.

El proceso BAYER emplea también como materia prima la bauxita, pero a diferencia del SAINTE-CLAIRE DEVILLE utiliza exclusivamente la vía húmeda. Se basa en la reacción reversible:



que puede verificarse en uno u otro sentido en función de la composición y temperatura de la fase líquida (9)

Si bien durante todo el siglo XX se desarrollaron trabajos de puesta a punto de procedimientos de obtención de alúmina diferentes al BAYER, fue en los últimos 20 años cuando se propusieron mayor número de ellos.

La tremenda expansión que experimentó la industria del aluminio, pasando de una producción de 4,5 Millones de toneladas en 1.960 a 16 en 1.980 (10), incrementó notablemente las necesidades de bauxita. - Este hecho contribuyó a la potenciación de la investigación dirigida a la búsqueda de nuevos procesos de obtención de alúmina que no fueran dependientes de la bauxita como materia prima. A la materialización de este planteamiento coadyuvó de manera notable el que los yacimientos de bauxita estén localizados preferentemente en países del tercer mundo, con escasa estabilidad política (11). El temor a que ocurriese con la bauxita algo similar a lo que sucedió con el petróleo en 1.973 constituyó un indudable acicate para el estudio y desarrollo de los llamados procesos alternativos.

#### I.3.2. Procesos alternativos

No es nuestra intención efectuar un estudio bibliográfico exhaustivo de los procesos potenciales de obtención de alúmina, pues creemos que existe ya documentación suficiente en castellano al respecto (9), (12). No obstante, sí realizaremos unas breves consideraciones, fundamentalmente en lo que se refiere a los procesos ácidos, que son los de mayor interés potencial para las menas aluminosas españolas.

En el Cuadro V hemos representado esquemáticamente los procesos alcalinos más importantes, a excepción del Bayer naturalmente. Como queda expuesto en el citado cuadro, todos los procesos superan sensiblemente el consumo energético del Bayer, además de presentar otras dificultades adicionales (12)(13)(14).

Los diferentes procedimientos que han sido propuestos para obtener alúmina a partir de materiales aluminosos por vía ácida pueden clasificarse en función del reactivo ácido atacante. De igual forma que para los procedimientos básicos hemos elaborado el Cuadro VI en

el que se da una visión general de los mismos.

Los procesos ácidos de obtención de alúmina presentan desventajas importantes con respecto al procedimiento Bayer, entre las cuales se pueden destacar:

- Menor extracción de alúmina
- Complejidad de las etapas de recuperación de reactivos
- Dificultades técnicas en la calcinación, particularmente para extraer las últimas trazas de  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3$ , etc. de la alúmina
- Separación del hierro
- Alta corrosividad, que obliga al empleo de materiales más costosos que los utilizados en el Bayer.
- Generación de residuos voluminosos y corrosivos

Como aspecto positivo debe señalarse el menor costo de las materias primas con las que se puede trabajar (15). No obstante, y como conclusión general, puede afirmarse que el costo de los mismos es muy superior al Bayer, por lo que sólo en situaciones de excepción, tales como falta de suministro de Bauxitas o escalación drástica en el costo de las mismas, pueden ser consideradas como alternativas válidas a la tecnología actual. De entre todos ellos, parece ser el denominado " cristalización inducida por clorhídrico " el más rentable, junto con el "  $\text{H}^+$  ".

En el cuadro VII se han considerado, a modo de colofón, algunos procedimientos que cabe agruparlos con el título genérico de diversos y que se refieren al procesado de alunitas.

C U A D R O V

PROCESOS ALCALINOS DE OBTENCIÓN DE ALUMINA

Nº	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCIÓN ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
1	Cal-sosa	Bauxitas silíceas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación 1000°C</li> <li>Digestión lejía sosa al 10%-95°C</li> <li>Tratamiento Bayer residuo desilicado</li> <li>Regeneración sosa disolución</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alemania 1ª guerra</li> <li>EEUU hasta 1.945</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación + Digestión + BAYER</li> <li>+ Recuperación sosa</li> </ul>
"	"	Caolín	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación a 1200°C (Anortosita + Carbonato sódico + Cal + Residuo desilicado)</li> <li>Lixiviación</li> <li>Separación y lavado residuo</li> <li>Precipitación sílice en autoclaves (100 psia, 177°C)</li> <li>Sedimentación y filtración</li> <li>Carbonatación líquido a 90°C</li> <li>Precipitación Al(OH)<sub>3</sub></li> <li>Calcinación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>12000-</li> <li>14000 Th/Mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>	
"	"	Nefelina	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diferencia fundamental proceso - con respecto al tratamiento de anortosita es que no precisa aporte de sosa para la calcinación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>12000</li> <li>14000 Th/Mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>	
2	Aluminato de cal	Materiales aluminosos relación SiO <sub>2</sub> elevada Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sinterización a 1100°C (Silicato + caliza)</li> <li>Tratamiento clinker o lechada con carbonato sódico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hoyanguer (Noruega)</li> <li>proceso PEDERSEN</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Impurificación en SiO<sub>2</sub> del hidrato</li> </ul>

Nota: Se distinguen varios procesos en función de la concentración en Na<sub>2</sub>O del licor y la temperatura.

C U A D R O V (cont.)

Nº	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
3	Procedimiento Grzymek's	Material aluminoso 73% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cenizas volantes, es- tériles carbón)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación material aluminoso + calcita</li> <li>Lixiviación con carbonato sódico</li> <li>Separación disolución aluminato</li> <li>Desilicicación con lechada de cal</li> <li>Carbonatación disolución desili- catada --- Precip.Al(OH)<sub>3</sub></li> <li>Calcinación</li> <li>Fabricación cemento</li> </ul>	Polonia desde 1966	Producción 10 uni- dades cemento por unidad de alúmina.
					• 11000 Th/Mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

C U A D R O V I  
=====

PROCESOS ACIDOS DE OBTENCION DE ALUMINA

REACTIVO ATACANTE	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
Acido sulfúrico	Bureau of Mines(16)	Arcilla	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación arcilla 705°C</li> <li>Ataque con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>Decantación y filtración residuo silicioso</li> <li>Purificación disolución sulfato de aluminio por</li> <li>(a) Eliminación electrolítica hierro.</li> <li>(b) Eliminación química hierro</li> <li>(c) Purificación con etanol</li> <li>Calcinación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bureau of Mines 1963</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ninguno de los 3 procesos es competitivo frente al Bayer</li> <li>Descomposición sulfato, extracción hierro, recuperación reactivos, etc.</li> </ul>
	Estado sólido(7)	Arcilla Cenizas de carbón	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calentamiento material aluminoso y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100°C.</li> <li>Lixiviación con agua caliente</li> <li>Filtración</li> <li>Purificación disolución sulfato aluminio</li> <li>Preparación de hidróxido de aluminio.</li> <li>Calcinación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Instituto Tecnología de Tokyo. 1.950</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dificultad de extracción Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y purificación</li> <li>Desventajoso con respecto al Bayer</li> </ul>
	H <sup>+</sup> (22)(23)(24)	Arcilla Esquistos carbonosos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Calcinación esquistos(Si se parte de arcillas caoliníticas no es preciso)</li> <li>Ataque a 130°C con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 50%</li> <li>Separación sólido líquido por filtración.</li> <li>Lavado estériles con disolución sulfatos de impurezas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Planta piloto Pechiney-Alcan hasta 1978 en Bouches-du-Rhône</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Consumo energía entre 7000-10000 Th/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según el mineral</li> </ul>

C U A D R O VI (cont.)  
=====

REACTIVO ATACANTE	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
			<ul style="list-style-type: none"> <li>. Cristalización alúmina como sulfato.</li> <li>. Cristalización alúmina como cloruro.</li> <li>. Separación ácidos clorhídrico y sulfúrico</li> <li>. Calcinación cloruro de aluminio.</li> </ul>		
	Etsimo(12)(25) (26)(27)	Arcilla Esquistos carbonosos	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Calcinación arcilla 700°C 30 min.</li> <li>. Ataque con sulfúrico al 80% a 160°C durante 30 min.</li> <li>. Lixiviación</li> <li>. Separación sólido/líquido</li> <li>. Adición sulfato amonio y cristalización alumbre amoniacal</li> <li>. Recristalización (2 pasos)</li> <li>. Obtención cloruro de aluminio - por reacción alumbre con HCl.</li> <li>. Calcinación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Ensayos escala laboratorio en Dpto. Metalurgia extractiva ETSIMO</li> <li>. Consumo energía teórico 8000 Th/Mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>	
Acido clorhídrico	Cristalización por evaporación(20)(21)	Arcilla	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Calcinación arcilla a 700°C</li> <li>. Lixiviación con HCl a ebullición a 1 at</li> <li>. Separación sólido-líquido</li> <li>. Extracción hierro por oxidación del ferroso a férrico con cloro y posterior extracción de éste con orgánicos</li> <li>. Cristalización de cloruro de aluminio por evaporación.</li> <li>. Descomposición del cloruro a 1650F</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Consumo energético 8000 Th/Mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>. Necesidades de combustible de alta pureza en la etapa de descomposición</li> </ul>	

C U A D R O VI ( cont. )

REACTIVO ATACANTE	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cristalización inducida por gas HCl (20)(21)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arcilla</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La diferencia más importante con respecto al proceso anterior consiste en que la precipitación del cloruro de aluminio se consigue disolviendo ácido clorhídrico gas en la disolución.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo energético 6000Th/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Desarrollo del equipo de calentamiento indirecto para la etapa de descomposición</li> </ul>
• Acido sulfuroso	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bureau de minas (18)(19)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arcilla</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deshidratación arcilla a 700°C</li> <li>• Digestión con ácido sulfuroso al 20% a 9at</li> <li>• Filtración de la disolución con-teniendo sulfito de aluminio</li> <li>• Precipitación sulfato de aluminio básico</li> <li>• Descomposición por proceso hidrotérmico con obtención alúmina.</li> <li>• Purificación alúmina en proceso - Bayer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bureau of Minas 1962</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestión y Descomposición a presión elevada</li> <li>• Tiempo digestión elevado</li> <li>• Oxidación disoluciones en contacto con el aire</li> <li>• Deshidratación de la arcilla previa</li> <li>• No es competitivo con el Bayer</li> <li>• 11000 Th/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>
• Acido nítrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bureau de minas intercambio iónico (20)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arcilla</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calcinación arcilla a 700°C</li> <li>• Digestión con ácido nítrico al 50% a 125°C</li> <li>• Decantación y filtración</li> <li>• Extracción del hierro disuelto por intercambio iónico</li> <li>• Concentración en evaporadores. Cris-talización nitrato aluminio.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carestía del HNO<sub>3</sub></li> <li>• Consumo energético elevado</li> <li>• 12000 Th/MgAl</li> <li>• Problemas de contaminación óxidos de nitrógeno.</li> </ul>



C U A D R O VI ( cont. )

REACTIVO ATACANTE	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATIVA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
-------------------	--------	---------------	-------------------------	--------------	----------------

- Fusión del nitrato, descomposición a 400°C.
- Calcinación.

### I.3.3. Proceso Bayer

Desde que comenzó a aplicarse a escala industrial a finales del si glo pasado, el proceso Bayer ha sido prácticamente (países de economía libre) la única opción considerada económicamente viable para obtener alúmina metalúrgica.

#### I.3.3.1. La Bauxita

El material aluminoso del que parte es la bauxita, siendo las características mineralógicas de ésta quienes determinan la tecnología de la planta Bayer.

Desde comienzos de siglo hasta el final de la 2ª Guerra Mundial se procesaron dos tipos de bauxita diferente, a saber:

- Boehmita : alta en hierro y dura (yacimientos Europeos)
- Gibbsita : blanda (yacimientos Arkansas)

El primer tipo dio lugar al denominado proceso Bayer Europeo, que se caracteriza por emplear unas condiciones de ataque más severas - (disolución caústica 225 gpl como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ; 230-240°C, 40-50 at) - que el denominado Bayer Americano (disolución 175 gpl como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 140-150°C; 3at), el cual procesaba bauxitas con elevado porcentaje de gibbsita.

Después de la guerra mundial, la aparición de nuevos yacimientos tales como los de: Guinea y Sierra Leona en Africa; Caribe, Australia, Brasil y Venezuela en América del Sur, etc. supusieron el acceso al mercado de materias primas diferentes a los arquetipos de primeros de siglo. Características tales como el comportamiento en la molienda, mineralogía y minerales asociados que determinan la tecnología Bayer a emplear, pasaron a ser parámetros fundamentales en la

C U A D R O VII

PROCEDIMIENTOS DIVERSOS OBTENCION ALUMINA

REACTIVO ATACANTE	NOMBRE	MATERIA PRIMA	DESCRIPCION ESQUEMATICA	ANTECEDENTES	INCONVENIENTES
. Bisulfato amónico	. ALOTON	. Alunitas	. Calcinación arcilla . Ataque en autoclave con bisulfato amónico . Separación sólido-líquido; adición sulfato amónico . Precipitación alumbre amoniacal . Purificación por recristalización . Tratamiento con amoniaco, precipitación hidróxido de aluminio . Lavado y calcinación		
. Amoniaco	. Universidad(28) de Guanajato	. Alunitas	. Molienda y tamizado del mineral . Calcinación a 700°C . Reacción con amoniaco en disolución . Decantación, filtración y lavado; constituyendo residuo de Boehmita. . Extracción monohidrato con disolución sosa a 120°C . Contaminación en Bayer.	. Primeras etapas a escala planta piloto . Conexión con el Bayer a escala de laboratorio	. Mayor consumo energético Bayer.

clasificación de las bauxitas de cara a su utilización en el proceso Bayer.

La primera clasificación de bauxitas que puede establecerse es la de: Bauxitas lateríticas y Bauxitas cársticas, según sea la distribución del tamaño de partículas, porosidad y estructura del mineral. Un segundo criterio de clasificación es el contenido en hierro, que determina las necesidades de los circuitos de separación de impurezas. Mientras que un tercero es el porcentaje de Gibbsita, Boehmita y Diásporo, por determinar aspectos tan importantes como la temperatura de digestión, concentración de caústico y relación  $\text{alúmina/ caústico}$ .

En base a los tres criterios citados anteriormente puede establecerse la clasificación del Cuadro VIII. Como complemento al citado cuadro, en la Fig. 8 puede apreciarse la situación de las principales zonas bauxíticas del mundo.

En los Cuadros IX y X hemos recogido, respectivamente las producciones mundiales de los diferentes tipos de bauxita en los últimos años, así como una síntesis de las reservas existentes. De estos datos puede deducirse que la bauxita del futuro probablemente será del tipo DARLING RANGE, en detrimento del tipo SURINAN. La explotación de los yacimientos DARLING RANGE, dada su ubicación en zonas interiores y la alta relación bauxita/alúmina, no es una cuestión simplemente de reservas sino de factores tales como: disponibilidad de bauxita y energía, infraestructura, estabilidad política, mano de obra cualificada, etc., pudiendo ser ventajosa la obtención de alúmina a boca mina en determinados casos.

La industria Norte Americana, inicialmente basada en el tipo SURINAN, habrá de decidirse entre el empleo de bauxitas tipo SURINAN altas en sílice y el DARLING RANGE. Dado que la primera opción exigiría la operación en serie de un procedimiento cal-sosa con el Bayer,

CUADRO VIII  
=====

CLASIFICACION DE LOS TIPOS DE BAUXITA Y PROCEDENCIAS

TIPO BAUXITA	MINERALES	PAIS	MINA
<u>A. LATERITICA</u>			
1) Óxido hierro(10%)			
1.1 SURINAM	Gibbsita + /3% Boehmita	Guinea Brasil Guyana Sierra Leona Surinam  EEUU	Sangaredi (Superior) Pocos de Caldas Linden, Ituni, Kwakwani Makanji, Port Loko Moengo, Paranam  Arkansas
1.2 SANGAREDI INFERIOR	Gibbsita + 5-20% Boehmita	Australia Guinea India	Weipa Sangaredi (inferior) Gujarat
2) Óxido hierro(10%)			
2.1 DARLING RANGE	Gibbsita + 3% Boehmita	Australia Brasil  Costa Rica Ghana Guinea Guyana India Indonesia Surinam Venezuela	Jarrahdale, Del Park, Saramenha, Paragominas, Trombetas, Pocos de caldas El General Awaso, Kibi Fría-Kimbo, Debola Pakeraimo Orissa, Andhra, Belgoum Bintand Bakhuis Mt. Los Piliquaes
2.2 GOVE	Gibbsita + 5-20% Boehmita	Australia	Gove
<u>B. CARSTICA</u>			
Óxido hierro(10%)			
1. JAMAICA-1	Gibbsita + /3% Boehmita	Rep. Dominicana Jamaica	Pedernales Williamsfield Schwallenburgh Dry Harbour Lydford

CUADRO VIII cont.  
=====

TIPO BAUXITA	MINERALES	PAIS	MINA
2. JAMAICA-2	Gibbsita+(5-20% Boehmita)	Rep. Dominicana Haiti Jamaica	Pedernales Rochelois Valle Essex
3. JAMAICA-3	Gibbsita+(5-20% Boehmita + 10- 100% Goehmita)	Jamaica	Magotty
4. MEDITERRANEO-1	Gibbsita + Boehmi ta (~50%)	Yugoslavia	Obrovac
5. MEDITERRANEO-2	Boehmita (~50%) + Gibbsita	Francia Hungria  Yugoslavia	Provenza Halimba Nyrad VPasenica Jajce Obrovac
6. MEDITERRANEO-3	Boehmita+Diásporo	Grecia Rumania China Rusia Yugoslavia	Parnassus Padurea Craulin Kwinin Arkaluk Kosovo

PRINCIPALES ZONAS BAUXITICAS MUNDIALES



Fig. 8

CUADRO IX  
=====

PRODUCCION MUNDIAL DE BAUXITA POR TIPOS

(10<sup>3</sup> Mg)

	1977	1978	1979	1980
<u>Tipo Surinam</u>				
Brasil	1,040	1,131	1,642	4,152
Guayana	3,344	3,479	3,354	3,052
Surinam	4,941	5,113	4,741	4,864
Guinea	4,274	4,470	4,728	5,000(E)
Sierra Leona	745	716	680	674
EEUU	2,013	1,669	1,752	1,617
	16,337	16,578	17,019	19,359
<u>Tipo Sangaredi</u>				
Australia	4,700	4,200	4,400	4,400(E)
Guinea	3,237	2,776	3,208	3,200(E)
	8,007	6,976	7,608	7,600
<u>Tipo Darling Range</u>				
Australia	21,304	20,100	23,184	22,778(E)
Guinea	1,910	4,330	4,116	4,800(E)
India	1,508	1,282	1,934	1,740
Indonesia	1,301	1,008	1,093	1,249
Malasia	616	615	387	920
	26,639	27,335	30,714	31,487
<u>Tipo Ghana</u>				
Ghana	235	340	251	197
<u>Tipo Jamaica</u>				
República Dominicana	722	757	521	510
Haiti	588	565	560	461
Jamaica	11,433	11,736	11,505	11,991
	12,743	13,058	12,586	12,962

.../...



CUADRO IX cont.

	1977	1978	1979	1980
<u>Tipo Mediterráneo</u>				
Francia	2,059	1,978	1,970	1,892
Grecia	2,882	2,630	2,915	3,286
Yugoslavia	2,044	2,566	3,012	3,138
Hungría	2,948	2,899	2,976	2,900(E)
	9,933	10,073	10,873	11,216
<u>No incluidos</u>	10,413	9,160	8,766	8,800
Producción mundial total	84,307	83,520	87,817	91,621

Fuente: International Bauxite Association

E : Estimado.

## CUADRO X

=====

RESERVAS MUNDIALES DE BAUXITA(Millones de toneladas)

Tipos de Bauxita	Recursos explotables		Recursos no rentables	
	Calculados	Estimados	Calculados	Estimados
<u>Laterítica</u>				
Surinam	3750	10	90	
Sangaredi	1710			
Darling Range	4070	4400	15450	96660
Ghana	120	300	1800	3400
TOTAL LATERITICA	9650	4710	17340	100060
<u>Cárstica</u>				
Jamaica-1	930			50
Jamaica-2	700	5	555	50
Jamaica-3	200		60	
Mediterráneo 1-2	1230		60	1600
Mediterráneo 3	1460			1700
TOTAL CARSTICA	4520	5	675	3350
T O T A L	14170	4715	18015	103410

parece que la evolución hacia el tipo DARLING RANGE sería la opción económicamente más atractiva, sin eliminar la posibilidad de una mezcla de ambos tipos.

Con respecto a las plantas Europeas, que tradicionalmente han operado con el tipo Mediterráneo, la evolución lógica será hacia el empleo del tipo SANGEREDI, que exige una digestión híbrida -- (ver Cuadro XI) frente a la digestión a alta temperatura tradicional.

La economía del proceso Bayer viene determinada por la tecnología y tamaño de las instalaciones, quienes a su vez han de ser función del tipo de bauxita empleada, siendo los objetivos más importantes minimizar los costos de operación y capital maximizando la producción de alúmina por unidad de volumen de licor circulado y extrayendo el mayor porcentaje posible de alúmina a partir de la bauxita (29).

A modo de síntesis, puede afirmarse que las bauxitas de bajo costo de procesado tenderán a escasear, siendo necesario adaptar las plantas Bayer a las menos disponibles. Igualmente, se apunta la tendencia hacia la obtención de alúmina allí donde el conjunto de variables que determinan el costo sea mínimo, trasladándose progresivamente la capacidad productiva de los países industrializados a los del tercer mundo o en vías de desarrollo (30)(31).

#### I.3.3.2. Preparación del mineral

La bauxita recibida se tritura y muele en húmedo, aprovechando para ello el licor pobre como medio líquido, hasta un tamaño inferior a 35 mallas. Esta operación permite aumentar la velocidad de disolución de la bauxita en el licor, por ser un proceso de reacción sólido-líquido.

CUADRO XI  
=====

RELACION DE PLANTAS DE OBTENCION DE ALUMINA  
Y BAUXITAS PROCESABLES POR LAS MISMAS

<u>PLANTAS BAYER</u>	<u>BAUXITA ACEPTABLE</u>
DBT(i) <u>Bayer Americano</u>	<u>Tipo Surinam</u>
Arvida, Quebec	Moengo, Paranam, Onverdacht
Mobile, AL	Linden, Ituni, Kwakwani
Point Confort, TX	Sangaredi
Suralco, Surinam	Mokanji y Trombetas
Burnside, LA	
Guybau, Guayana	
(ii) <u>Bayer Americano Modificado</u>	<u>Tipo Darling Range</u>
Pinjarra, WA	Darling Range, WA
Kwinana, WA	Gove
Wagerup, WA	Saramente, Pocos de Caldas
Tomakomae, Japón	
Shimizu, Japón	Belgaum, India
Saramente, Brasil	
Pocos de Caldas, Brasil	
Belgaum, India	
(iii) <u>Bayer Americano Modificado-2</u>	<u>Tipo Jamaica-1</u>
Kirkvine, Ja	Williamsfield
Ewarton, Ja	Schwellenburgh
Friguia, Guinea	Fria-Kimbo, Guinea
<hr/>	
HIBRIDO	
(i) <u>Modificación 1</u>	<u>Sangaredi</u>
Point Comfort, TX	Sangaredi
Euroalumina, Italia	Gove

CUADRO XI cont.

---

<p>Q.A.L. San Ciprián, España Porto Marghera, Italia Martin Marietta Burntisland</p>	<p>Weipa Ghana</p>
(ii) <u>Modificación 2</u>	
<p>CAW, Jamaica Alpart, Jamaica Baton Rouge, LA Gramercy, LA Corpus Christi</p>	<p><u>Jamaica 2</u> Jamaica Costa norte República Dominicana Haiti</p>
(i) <u>Bayer Europeo</u>	
<p>Mogyarovar, Hungría Ajka, Hungría Almasfuzito, Hungría Mostar, Yugoslavia Birac, Yugoslavia Kidericio, Yugoslavia Obrovac, Yugoslavia Titograd, Yugoslavia</p>	<p><u>Mediterráneo</u></p>

---

Nota: Las diferencias entre las modificaciones 1 y 2 del - Bayer americano y de la digestión híbrida están principalmente en el circuito de separación de lodos.

### I.3.3.3. Digestión

La pulpa obtenida (licor + bauxita molida) se pone en contacto con el licor pobre procedente de precipitación, que ha sido calentado - hasta unos 100°C en intercambiadores de calor, mediante el vapor pro- cedente de las etapas de descompresión que se sitúan a la salida de los digestores.

Antes de entrar en digestores la pulpa pasa por los tanques de de- silicatación en los que se separará el silicato aluminosódico como - costra. La pulpa de bauxita se bombea a los digestores, en los que - se inyecta vapor y licor de ataque. Los digestores operan en serie, siendo el tiempo de residencia en los mismos de 30 a 45 min. Las con- diciones de trabajo son función del tipo de bauxita empleada, pudien- do considerarse condiciones tipo de un Bayer híbrido, que procesara mineral del tipo SANGAREDI, las siguientes: 250°C; 50 Kg/cm<sup>2</sup> y con- centración caústica 200 g/l eq Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

El objetivo de digestión es obtener una relación molar Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tan baja como sea posible, es decir: máxima extracción, lo que impli- ca alta concentración de caústico, alta temperatura y por ende eleva- da presión. Bajo estas condiciones la cinética del proceso es rápida y permite la solubilización del monohidrato. Sin embargo, el ir a - condiciones extremas de operación de los digestores ocasiona proble- mas de corrosión y de solubilización de impurezas en el licor rico. Por tanto, los parámetros de marcha de la instalación habrán de ser una solución de compromiso entre los dos aspectos señalados (32)(33).

El licor que sale de digestores experimenta varias etapas de des- compresión en las que se recupera el calor en intercambiadores, a - través de los cuales circula el licor pobre procedente de precipita- ción, como ya citamos anteriormente.

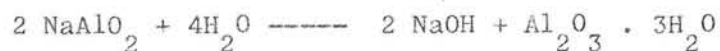
#### I.3.3.4. Filtración

El licor madre pasa al cribado de arenas, obteniéndose así las denominadas arenas de proceso, que se utilizan para eliminar el hierro en los filtros de arena. La separación de los llamados barros rojos se realiza en espesadores, normalmente con empleo de flocculantes sin téticos y/o almidón de trigo. Los lodos pasan a lavado en contracorriente con agua condensada del proceso en varias etapas. Después de filtración son bombeados al área de decantación.

El hierro total existente en el licor está presente como hierro so luble, hierro en barros y hierro coloidal.

#### I.3.3.5. Precipitación

Una vez que han sido separados los residuos y eliminado el hierro, el licor rico entra en el área de precipitación. En ella tiene lugar la reacción:



que se produce al enfriar la disolución y alejarse de las condiciones de equilibrio.

La disolución que entra en precipitadores tiene una sobresaturación próxima al 500%, siendo la relación alúmina/caústico superior a 0,60 y los sólidos en suspensión inferiores a 5 mg/l. La temperatura de la misma es del orden de 75-80°C.

El proceso de precipitación es una combinación de los siguientes mecanismos: aglomeración, crecimiento de cristales, nucleación y ro tura de cristales. El Bayer Americano, dada la elevada temperatura inicial del licor rico y la baja superficie de siembra, produce un

hidrato grueso, combinando los mecanismos de aglomeración y crecimiento. En el Bayer Europeo, al partir de un licor a menor temperatura y emplear mayor superficie de siembra, prácticamente no se da el fenómeno de aglomeración sino fundamentalmente el de crecimiento, con una nucleación limitada (34).

La producción de una alúmina tipo arenosa con una distribución granulométrica tal que el %  $\leq 45\mu$  sea inferior al 10 y que la fracción  $> 150\mu$  sea inferior al 15% exige que el hidrato obtenido en precipitación tenga una granulometría similar y que además sea lo suficientemente duro como para resistir la atricción que se produce en la calcinación. Estos objetivos, unidos al de obtener la máxima productividad, condiciona el que la granulometría de la siembra sea sólo ligeramente inferior a la del hidrato y se realice en cantidad aproximadamente doble a la del hidrato producido.

El salto térmico en precipitación afecta al crecimiento de los cristales de hidrato, así como el tiempo de residencia influye en la productividad. Sin embargo, al disminuir sensiblemente la velocidad de la reacción, no es económicamente rentable aumentar los tiempos de residencia más allá de donde lo permita una inversión en precipitadores razonable.

La temperatura a la salida de precipitadores es del orden de 63°C. Como idea válida puede apuntarse que un mayor salto térmico en precipitación da lugar a la obtención de un hidrato duro. Sin embargo, al disminuir la temperatura se favorece la precipitación de cristales de oxalato que se encuentra disuelto en el licor y procede de la degradación de los compuestos carbonosos de la bauxita (35). El oxalato precipita en cristales con forma de aguja, quedando atrapados en el hidrato. Dado que estos cristales se descomponen aproximadamente a 250°C, al calcinar el hidrato se produce una explosión -



del grano con generación excesiva de finos. Por tanto, el salto térmico en precipitación está, de facto, limitado por la presencia de oxalato (36)

En plantas modernas, que trabajan en continuo y con pocos volúmenes libres disponibles para minimizar el costo de la planta, los precipitadores suelen estar dispuestos en cascada, formando una o más series, cada una de ellas de 7-8 precipitadores que disponen de agitación central. La caída de temperatura en los mismos se produce fundamentalmente por convección, dado que la superficie de los mismos es muy grande y están sin aislar. El tiempo de residencia en precipitadores es del orden de 50 horas.

El hidrato precipitado se separa del licor pobre en dosificadores y espesadores. Parte se utiliza como siembra y el resto pasa al tanque de almacenamiento de hidrato, desde donde se dirige al lavado y filtrado de la torta de hidrato.

#### I.3.3.6. Calcinación

Una vez lavado y clasificado, el hidrato se alimenta a los hornos de calcinación, que normalmente suelen ser rotativos o de lecho fluido. El objeto de esta operación es eliminar el agua de cristalización, alcanzando una estructura de alúmina apta para ser alimentada a las cubas de electrolisis.

La calcinación tiene lugar en varias etapas. A temperaturas de 400-600°C se pierde la mayor parte del agua de cristalización, obteniéndose fundamentalmente alúmina, que se caracteriza por ser superficialmente activa y tener por tanto una elevada superficie específica, que la hace adecuada para su utilización en el proceso de

captación del flúor emitido por las cubas de electrolisis. Si la calcinación prosigue a temperaturas más altas, 1000-1200°C se obtiene alúmina -  $\alpha$  inerte.

Los calcinadores de lecho fluido consumen menos energía que los hornos rotativos, del orden de un 33% menos según ALCOA (37). El ahorro energético se produce al utilizar los gases de combustión para secar, precalentar y calcinar parcialmente el hidrato antes de que entre en el horno; así como transmitiendo el calor de la alúmina calcinada al aire de combustión.

En el Cuadro XII se han representado los contenidos típicos en impurezas del hidrato y de la alúmina calcinada.

En la fig. 9 puede apreciarse el diagrama de flujo de una planta moderna de producción de alúmina.

Las plantas modernas trabajan en continuo, por lo que todas y cada una de las etapas del proceso Bayer han de estar conectadas formando un conjunto armónico que funcione sincrónicamente. Inmediatamente puede comprenderse que cualquier problema en una de las etapas influye en las otras y en parámetros tales como el caudal de planta, que para una capacidad de producción de alúmina de 800.000 Mg de  $Al_2O_3$ /año se sitúa en 1800 m<sup>3</sup>/hora (38)



CUADRO XII  
=====

CONTENIDO TIPICO EN IMPUREZAS DE HIDRATO Y ALUMINA CALCINADA

<u>IMPUREZA (%)</u>	<u>HIDRATO SECO</u>	<u>ALUMINA CALCINADA</u>
SiO <sub>2</sub>	0,020	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,015	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,250	0,50
CaO	0,030	0,05
Pérdida al fuego	34,7	0,80
Humedad (libre)	0,4	



#### I.4. PROCESOS DE OBTENCION DE ALUMINIO

##### I.4.1. Introducción: Breve reseña histórica

La primera reseña histórica acerca de la existencia del aluminio se remonta a la Roma del emperador TIBERIO. Cuenta PLINIO en su famosa " Historia Natural " que al citado emperador le ofrecieron un plato de metal ligero y tan brillante como la plata, obtenido por uno de sus súbditos por procedimiento que sólo éste último conocía. Ante semejante presente, concluye el relato diciendo que el Emperador, atemorizado con la eventualidad de que el citado y desconocido metal hiciera perder valor a sus tesoros de oro y plata, ordenó la ejecución del osado súbdito que se adelantó al común saber de la humanidad en más de 2.000 años.

Desde el siglo XII en que BACON presintió la naturaleza metálica - del componente fundamental de la alúmina, prácticamente no se evanzó - hasta el siglo XVIII, en el que MALQUER indicó que los alumbres se parecían a las tierras metalíferas. LAVOISIER, en ese mismo siglo apuntó la posibilidad de que las denominadas " tierras " no fueran sino óxidos irreductibles por los medios empleados.

En el siglo XIX DAVY, después de inventar una pila de potencia superior a la de VOLTA, trata de reducir la alúmina sin éxito por diversos procedimientos. El nombre que tenía reservado para el metal que esperaba obtener era ALUMIUM.

El físico danés ØERSTED contribuyó de manera importante al avance de los conocimientos preparando cloruro de aluminio en 1821 y obteniendo algunos miligramos de aluminio por reducción térmica del citado cloruro con amalgama de potasio. WHOLER en 1827, tomando como base de par

tida las experiencias de ØERSTED, redujo el cloruro de aluminio por el potasio mediante calentamiento en crisol de porcelana. Mejorando su propio método, en 1845 consiguió obtener glóbulos de aluminio de pureza suficiente como para describir las propiedades del aluminio.

Fue St-CLAIRE-DEVILLE en 1854 quien, mejorando el procedimiento de WHOLER, consiguió reunir glóbulos de aluminio en cantidad suficiente como para ser considerado el creador de la industria del aluminio. Su proceso, a pesar de reemplazar como agente reductor el potasio por el sodio y partir del cloruro doble de aluminio y sodio, era muy costoso. Para hacerse una idea del costo de la metalurgia extractiva del aluminio baste con señalar que la obtención del aluminio era, en aquel tiempo, más cara que la del oro. Aunque el procedimiento DEVILLE fue experimentando sucesivas mejoras, las limitaciones del proceso químico fueron evidentes.

Fue a finales del siglo XIX, año 1.886, al patentar HALL en Estados Unidos y HEROULT en Francia el procedimiento de electrolisis de la alúmina en un baño fundido de criolita, cuando puede considerarse que nació el procedimiento industrial de obtención de aluminio, a lo que coadyuvó de manera notable la invención de la dinamo y el descubrimiento del proceso BAYER de obtención de alúmina a partir de bauxitas.

Además de la electrolisis ígnea, han sido propuestos a lo largo de los últimos 100 años cantidad de procedimientos alternativos de obtención de aluminio, manteniéndose a pesar de ello la hegemonía del proceso Bayer-Hall-Heroult, al menos hasta el momento (9), (10), (32)

#### 1.4.2. Producción mundial de aluminio.

Tal y como puede observarse en el cuadro XIII, la producción mundial de aluminio pasó de 16 Mg en 1886, año del descubrimiento del proceso Hall-Heroult, a  $16 \cdot 10^6$  Mg en 1980, año en el que se alcanzó el máximo mundial.(10)

La tremenda expansión que experimentó la industria del aluminio, con un crecimiento anual medio del 20% en los años 50, tuvo su continuación en una tasa anual media del 13% en los años 60, que se redujo a un 6% anual en los años 70. Bien al contrario, los años 80 han comenzado bajo el signo de una importante recesión en el sector, fruto de la atonía de la demanda. Por tercer año consecutivo, durante 1.982 disminuyó la producción mundial de aluminio. Sin género de dudas esta es la crisis más importante por la que ha atravesado el sector en su historia moderna, ya que el descenso de la producción mundial en 1975 fue puntual.

La crisis actual ha situado, a finales de 1.982, el porcentaje medio de utilización de la capacidad instalada en el 75%, al tiempo que las existencias de productores y transformadores integrados se sitúan por encima de los  $3 \cdot 10^6$  Mg. La depreciación del metal ha sido una constante a lo largo del año, excepción hecha del último trimestre. La cotización de 3 meses del aluminio en el London Metal Exchange, expresada en dólares, pasó de 1170\$ en Diciembre de 1.981 a 960 \$ en Junio de 1.982 y 1000 \$ en Noviembre del mismo año. La debilidad del mercado favoreció el dumping (39)

A lo largo de 1.983 se ha producido una importante reactivación de la demanda, con la consiguiente subida del precio del metal, que a finales de año alcanzaba los 1600 \$ USA.

CUADRO XIIIPRODUCCION MUNDIAL DE ALUMINIO (10)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION (Mg . 1000)</u>
1886	0.016
1900	6.7
1910	44
1920	127
1930	270
1940	780
1950	1507
1960	4537
1970	10302
1980	16045



Como consecuencia de toda crisis, y más si ésta es continuada, se produce un saneamiento de las estructuras productivas. Los centros de producción tenderán a localizarse allí donde las condiciones energéticas y la abundancia de recursos minerales sean óptimas, si la estabilidad política del país ofrece garantías. Esto apunta a un alejamiento de los centros de producción de los lugares de consumo, excepción hecha de Canadá. Australia se perfila como el principal proveedor del Suroeste Asiático, Japón y Corea. Brasil y Venezuela serán los suministradores del gran mercado potencial de América Latina. Los Países del Golfo Pérsico abastecerán a Europa y Extremo Oriente, además de a su entorno (40)

Hay quien afirma que algunas de las múltiples e interesantes perspectivas que se ofrecen al aluminio en aplicaciones tales como: intercambiadores de calor, energía solar, líneas de alta tensión, sector transporte; se verán limitadas por la tendencia a que la cotización del metal escape al control de los productores y se base en el LME, lo que dificultará aún más el logro del equilibrio producción-demanda -- (41)(42).

En síntesis, nos atrevemos a calificar el futuro del sector como un futuro de luces y sombras, fácilmente comprensible a tenor de lo expuesto.

#### I.4.3. Nuevos procesos de obtención de aluminio.

Como ya citamos al comienzo del apartado I.4.1 la combinación de los procesos BAYER-HALL HEROULT continúa siendo la única alternativa para la producción industrial del aluminio. Sin embargo, el aumento de los precios de la energía eléctrica y en ocasiones las expectativas de escasez de la misma favorecieron la investigación y desarrollo de procesos alternativos de obtención de aluminio, entre los que se pueden citar:

- Electrolisis del cloruro de aluminio (Proceso ALCOA)
- Electrolisis del sulfuro de aluminio
- Electrolisis del nitruro de aluminio
- Reducción carbotérmica minerales aluminosos para producción de aleaciones Al-Si.
- Reducción carbotérmica de la alúmina a aluminio
- Proceso del subcloruro
- Descomposición del sulfuro de aluminio
- Procesos diversos

Cualquier proceso tiene un punto de partida común, que es un mineral aluminoso, y por supuesto un punto final también común, que es el aluminio. Por tanto, las necesidades energéticas teóricas serán similares para todos los procesos. Lo que sí podrá variar de unos a otros será la proporción de energía eléctrica y carbotérmica requerida, además del rendimiento de cada una de las etapas del proceso.

En la figura 10 hemos representado un diagrama general del proceso de obtención de aluminio que es válido cualquiera que sea el proceso elegido.

Con objeto de ofrecer una visión general rápida de los distintos procesos alternativos de obtención de aluminio que se han propuesto hemos elaborado el Cuadro XIV. Al final del mismo hemos incluido los datos relativos al proceso Hall-Hérault para que así se puedan comparar los consumos energéticos de los diferentes procesos propuestos con el del H-H.

La observación del citado cuadro permite establecer rápidamente una división clara entre aquellos procesos que son potencialmente interesantes y los que no ofrecen posibilidades de utilización industrial, dado su elevado consumo energético, amén de otros inconvenientes de tipo tecnológico no menos importantes.

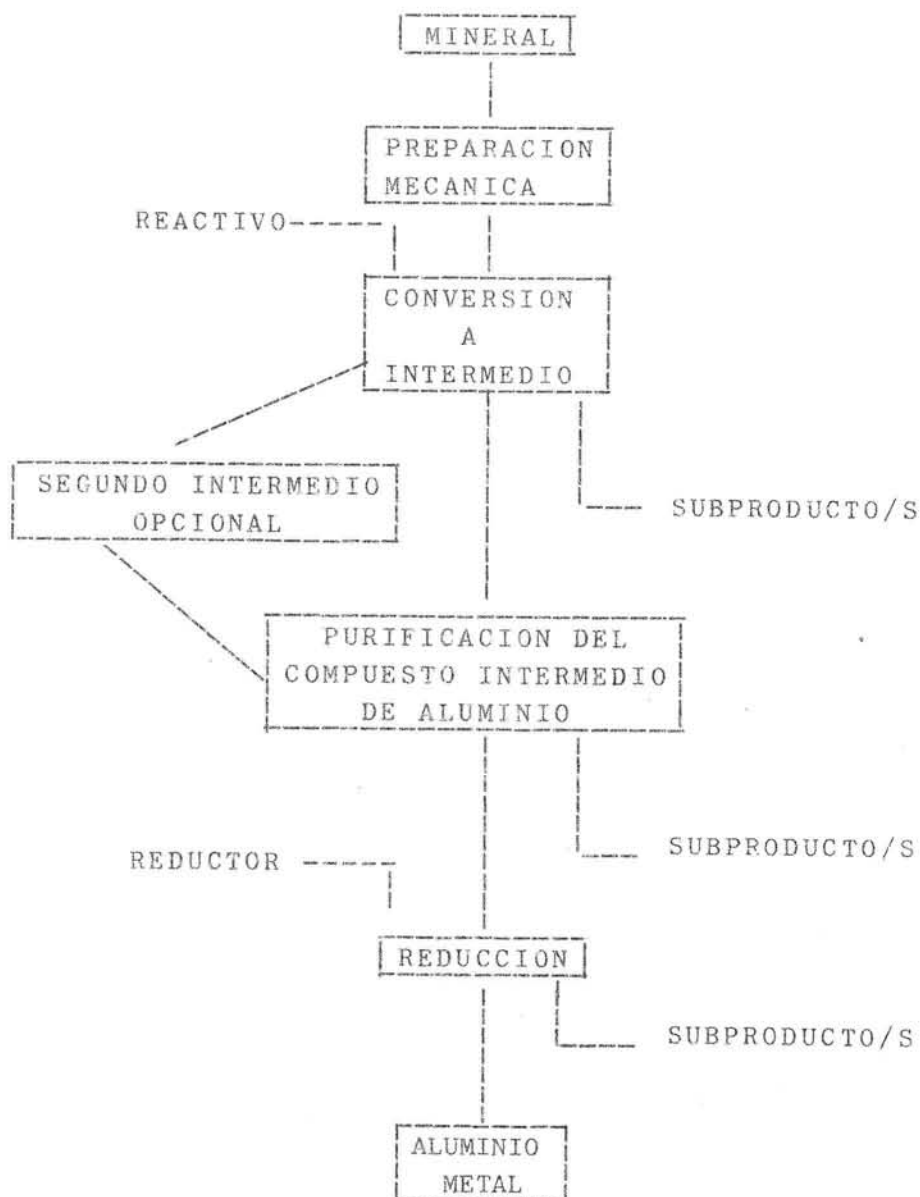


DIAGRAMA DE FLUJO COMUN A TODOS PROCESOS  
DE OBTENCION DE ALUMINIO

Fig. 10

Entre los procesos que ofrecen ciertas posibilidades de éxito destacamos tan solo cinco, a saber: Electrolisis del cloruro de aluminio (Proceso ALCOA); Electrolisis del nitruro; Electrolisis del sulfuro; - proceso de sub-cloruro modificado y reducción directa de la bauxita para obtener una aleación comercial Al-Si (43)(44)

#### I.4.3.1. Proceso ALCOA

En 1.962 ALCOA se planteó la necesidad de desarrollar un proceso de obtención de aluminio que tuviese las siguientes ventajas con respecto al Hall-Hérault:

- Mejores condiciones de trabajo
- Menores problemas de contaminación, lo que implicaría probablemente un proceso totalmente cerrado.
- Menor consumo unitario de energía
- Menores costos de capital y operación, conseguidos mediante unidades de mayor tamaño.

Inicialmente se pensó en tres alternativas, que están reflejadas en la fig. 11, para decidirse finalmente por la electrolisis del cloruro de aluminio.

La elección de la electrolisis de cloruro de aluminio frente a las otras alternativas se basó en que la reducción carbotérmica y la ruta del monocloruro para purificar la aleación de aluminio formada implicaban consumos de energía muy elevados y problemas de materiales, incluso más graves que los que pudiera originar la alternativa elegida. Por otra parte, se pensó que al operar a menor temperatura, sería el de mayor rendimiento energético.

CUADRO XIV

COMPARACION PROCESOS ALTERNATIVOS OBTENCION ALUMINIO

PROCESO	DESCRIPCION	ENERGIA ELECTRICA		ENERGIA TERMICA		OTROS CONSUMOS		ENERGIA TOTAL		COMENTARIOS
		CONSUMIDA Kwh/Kg.	EQUIVALENTE 106 KJ/Mg	EQUIVALENTE 106 KJ/Mg	ENERGIA TERMICA 106 KJ/Mg	ENERGIA TERMICA 106 KJ/Mg	106 KJ/Mg	106 KJ/Mg		
ALCOA	Electrolisis de $AlCl_3$ en $LiCl.NaCl$ a $700^{\circ}C$ en celdas multipolares de electrodos de grafito no consumibles.	10	100	37	137	Ventaja .Menor consumo energia electrica que proceso Hall-Heoult. Inconvenientes .Precisa de $AlCl_3$ de gran pureza. .Competitividad economica no demostrada publicamente.				
Reducción carbotermica a Al-Si	Horno alto. Reducción bauxita con coque de petroleo.	-	-	74	74	.Proceso muy atractivo para producir aleaciones Al-Si. .Deben considerarse intensamente problemas trabajo a escala industrial.				
Electrolisis sulfuro	Formación de $Al_2S_3$ seguida de electrolisis en un baño fundido de fluoruros o cloruros para obtener Al y S	11-13	105-132	-	105-132	.Proceso atractivo dado el bajo consumo energia electrica. .Se precisa más investigación para determinar procedimiento óptimo de fabricación $Al_2S_3$ .Igualmente, se debe profundizar en el estudio de la influencia de la formación de sulfuro monovalente de cara al rendimiento de corriente.				

CUADRO XIV cont.

COMPARACION PROCESOS ALTERNATIVOS OBTENCION ALUMINIO

PROCESO	DESCRIPCION	ENERGIA ELECTRICA CONSUMIDA Kwh/Kg.	ENERGIA TERMICA EQUIVALENTE 106 KJ/Mg	OTROS CONSUMOS ENERGIA TERMICA 106 KJ/Mg	ENERGIA TOTAL 106KJ/Mg	COMENTARIOS
Electrolisis nitruro	Electrolisis del ALN como Li <sub>3</sub> N.ALN disuelto en criolita a 727°C	8	79	74	153	.Proceso de bajo consumo energético, incluso si el ALN se obtiene por reacción de AlCl <sub>3</sub> con NH <sub>3</sub> ; dado el bajo potencial de descomposición del ALN .Se precisa estudio demostrativo viabilidad proceso.
Reducción carbónica directa a Al.	Reducción de la alúmina con coque de petróleo en horno de arco.	18-31	174-306	-	174-306	.Se requieren temperaturas muy elevadas ( 2010°C) .Proceso de reducción se aplica por formación de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , volatilización de Al <sub>4</sub> CO y reacción de Al <sub>4</sub> CO con formación de alúmina.
Gross o del subcloruro	Preredución de la bauxita en horno eléctrico, seguida de exposición a vapor de AlCl <sub>3</sub> , con formación de AlCl Enfriamiento produce: 3AlCl ---- 2 Al+AlCl <sub>3</sub>	19	190	-	190	.Muy estudiado por ALCAN que concluyó en que precisa más energía eléctrica que el H-H. Puede ser factible si la bauxita se prerreduce en horno alto
	Preredución en horno alto	6	63	63	126	

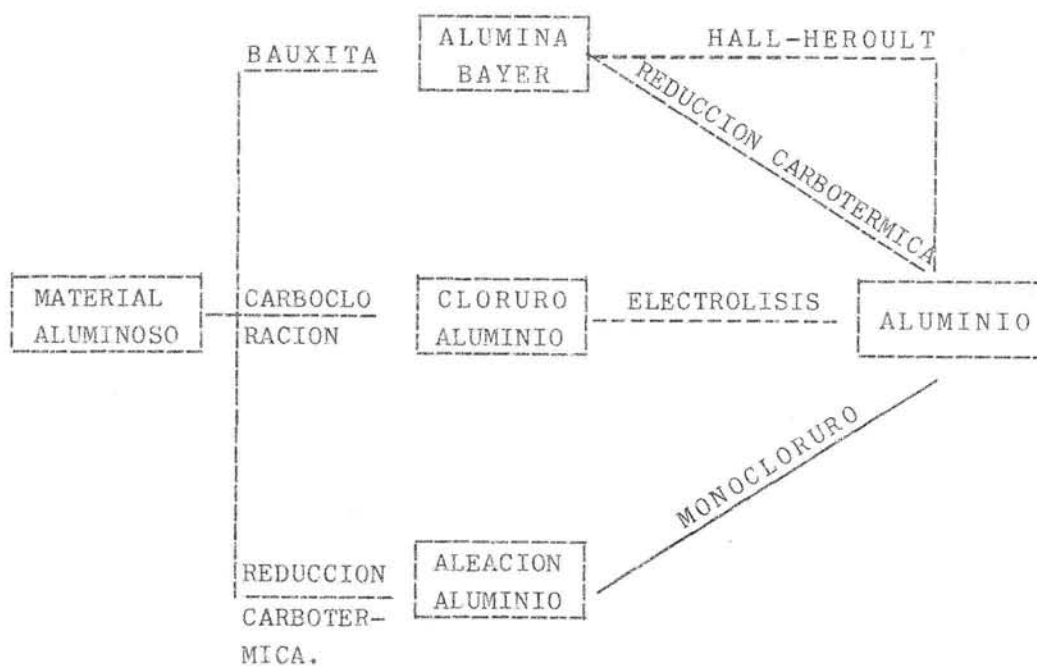
CUADRO XIV cont.

COMPARACION PROCESOS ALTERNATIVOS OBTENCION ALUMINIO

PROCESO	DESCRIPCION	ENERGIA ELECTRICA		ENERGIA TERMICA		OTROS CONSUMOS		ENERGIA TOTAL		COMENTARIOS
		CONSUMIDA Kwh/Kg.	EQUIVALENTE 106 KJ/Mg	EQUIVALENTE 106 KJ/Mg	ENERGIA TERMICA 106 KJ/Mg				TOTAL 106KJ/Mg	
Monocloruro	El aluminio se extrae de la bauxita con $AlCl_3$ a $1800^{\circ}C$	14	142	-	-	-	-	142		Únicamente demostrado a escala laboratorio. A escala industrial puede tener un consumo energético similar al proceso Cross
Descomposición Sulfuro de Aluminio.	La reacción de $Al_2O_3$ con $Al_2S_3$ reciclado, en presencia de C, da $Al_2S_3$ . El enfriamiento posterior produce Al según: $3Al_2S_3 + 4Al$	22	221					221		Técnicamente es un proceso difícil, dadas la baja presión y alta temperatura de operación. Dada la solubilidad existente, la contaminación del aluminio con sulfuro es muy probable.
Proceso Toth	Reducción del $AlCl_3$ con Mn el cloruro de Manganeso se convierte a óxido y se reduce a metal en horno alto.	22-27	221-264	84	305-348					El óxido de manganeso no puede reducirse eficazmente en horno alto, por lo que el proceso no trabajaría correctamente. Hay trabajos encaminados a regenerar el manganeso electrolíticamente.

A EFECTOS COMPARATIVOS

Proceso Hall-Heroult	Electrolisis de la $Al_2O_3$ en criolita fundida a $960^{\circ}C$ en cubas de 50-200KA con ánodo consumible de carbón.	13-18	132-174	26	158-200					
----------------------	--	-------	---------	----	---------	--	--	--	--	--



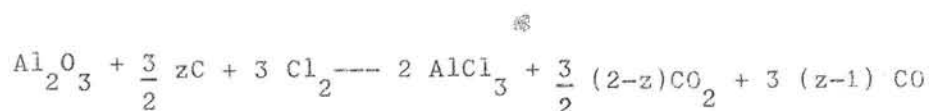
POSIBLES PROCESOS DE OBTENCION DE ALUMINIO  
CONSIDERADOS POR  
ALCOA

Fig. 11



El tiempo y los recursos puestos en juego permitieron que en 1.972 ALCOA depositara ya algunas patentes relacionadas con el proceso.

En la figura 12 puede observarse el diagrama de flujo del proceso considerando que se parte de alúmina Bayer como materia prima. La cloración de la alúmina se realiza en presencia de un reductor, tal como el carbono, a temperaturas de 900-1200K, según la reacción:



La alúmina se impregna con carbono por descomposición térmica del fuel-oil en lecho fluido. La cloración se realiza en un reactor en presencia de catalizador a la temperatura citada. Estas condiciones aseguran que el gas que evoluciona es  $\text{CO}_2$ , minimizando así el consumo energético total.

El cloruro de aluminio se alimenta a las cubas de electrolisis, disolviéndose rápidamente en un electrolito de cloruro de sodio y cloruro de litio. Las cubas son multipolares, teniendo cada una de 20 a 30 electrodos de carbono que no se consumen y que están dispuestos horizontalmente. La parte superior de cada electrodo actúa como cátodo en el que se deposita el aluminio, el cloro formado en la superficie inferior se desplaza hacia el canal central, por el que se establece un flujo de electrolito por acción del burbujeo gaseoso. De esta forma el aluminio se deposita en el fondo de la cuba, lo que permite marchar con una distancia interpolar muy pequeña.

Puede comprenderse fácilmente que el diseño de la cuba y la hidrodinámica de la cuba: gas y electrolito, son determinantes en el rendimiento de corriente del proceso. Por otra parte, un buen transporte de materia garantiza el mantenimiento de una concentración de cloruro de aluminio suficiente en el electrolito. Si la concentración de éste baja de un cierto nivel, se produce la descomposición de metales alcalinos, que como es sabido se intercalan en la red

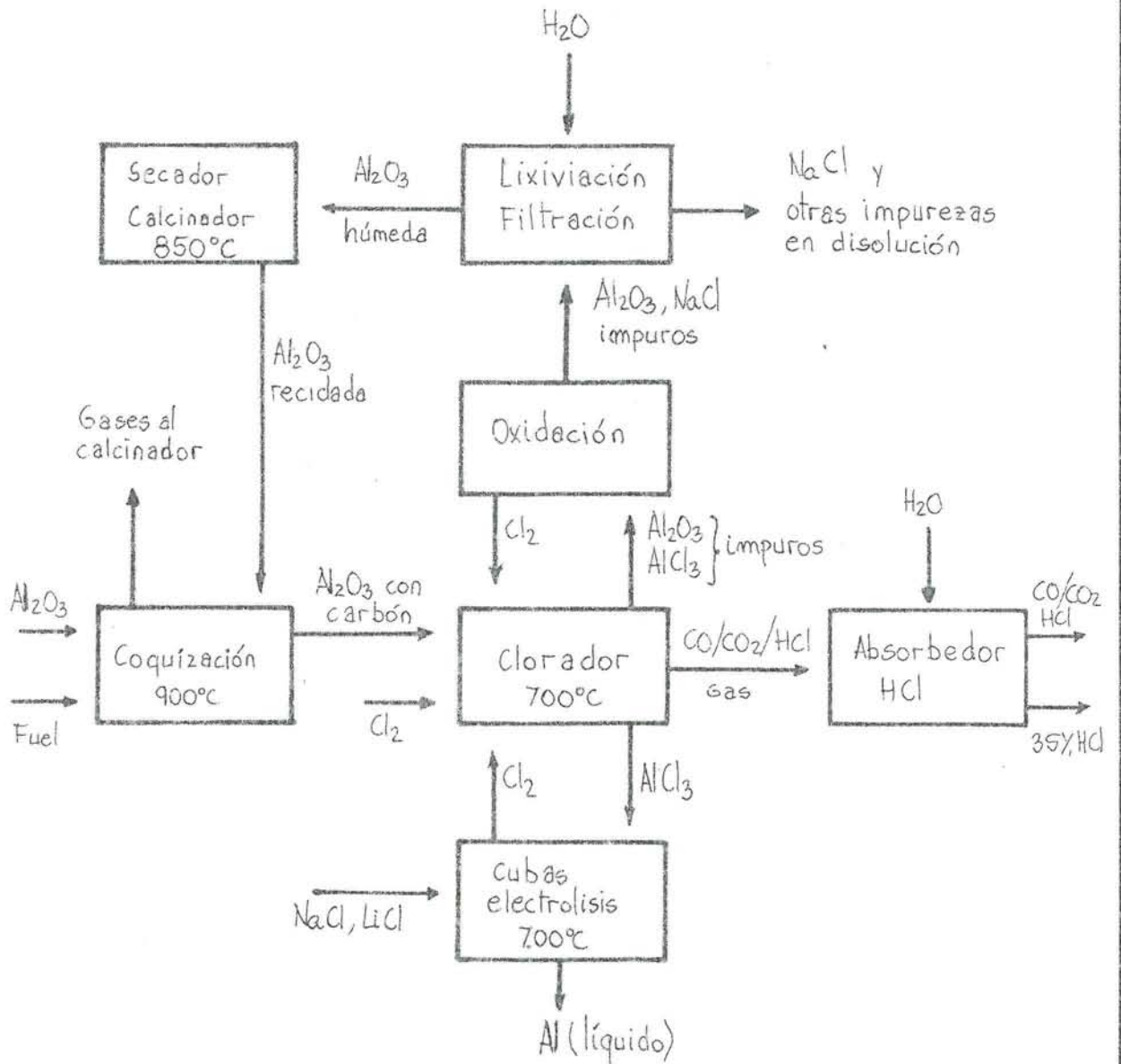


DIAGRAMA DE FLUJO PROCESO ALCOA

FIG. 12

del grafito provocando el deterioro rápido del electrodo. Particularmente nefasto es el efecto del potasio.

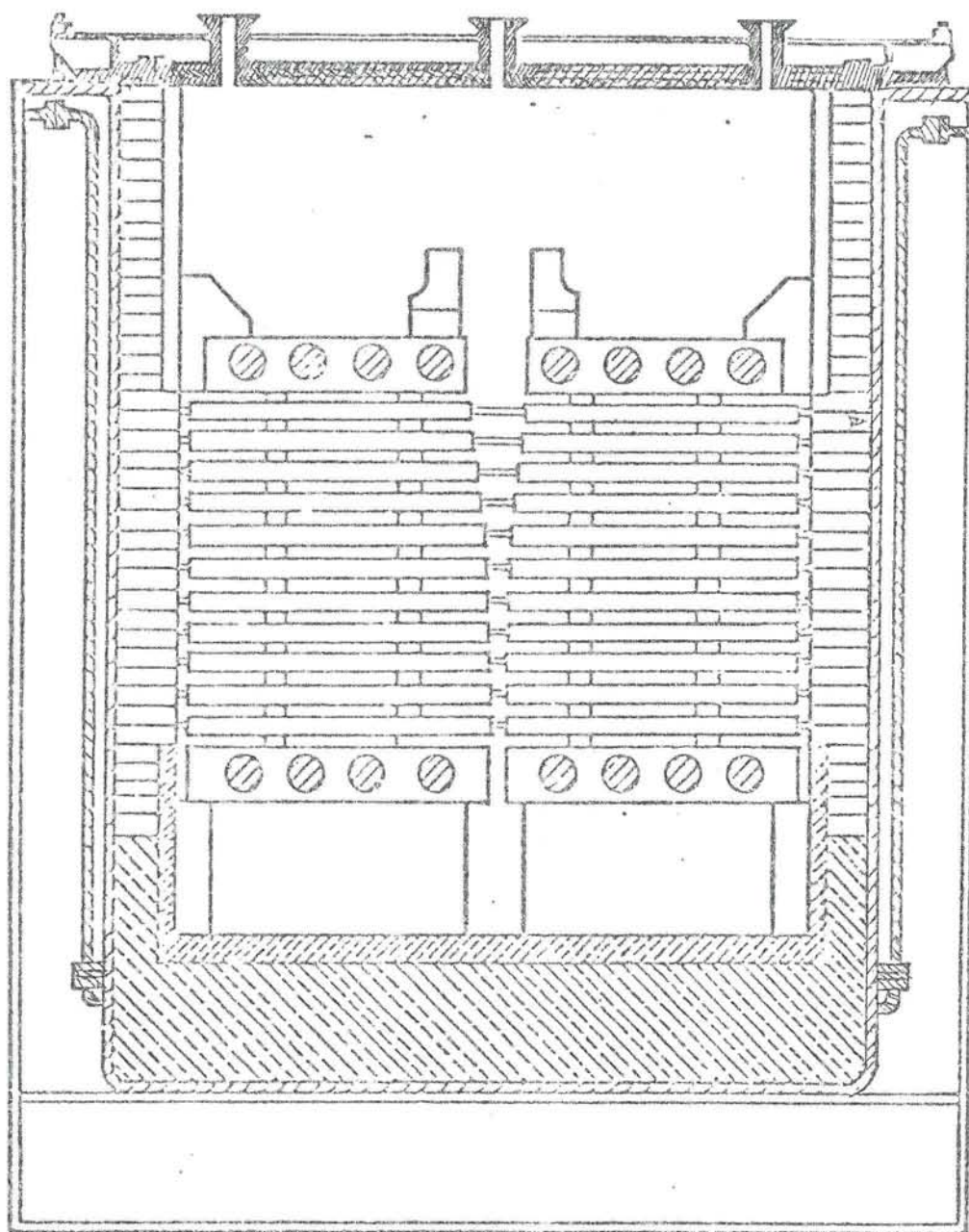
Los requerimientos de pureza de la alúmina y de las sales que componen el electrolito son altísimos, basta con observar en el cuadro XV la especificación de la alúmina requerida. La presencia de oxígeno en la cuba es nefasta, ya que ocasiona la formación de lodos y el desgaste de los ánodos, por tanto se pretende que el contenido en óxidos y humedad sea nula. ALCOA afirma que lo ha conseguido.

En la fig. 13 puede apreciarse el diseño esquemático de la cuba de electrolisis.

Las ventajas más notorias del proceso ALCOA son:

- Temperatura trabajo sensiblemente inferior a la del proceso H-H.
- Mayor densidad de corriente.
- No requiere ánodo consumible.

Aunque ya se indica en el Cuadro XIV el consumo energético del proceso, en el Cuadro XVI se ha realizado un desglose comparativo de los términos que constituyen la tensión de las cubas H-H y ALCOA, pudiendo apreciarse el menor consumo energético de este último proceso.



CUBA DE ELECTROLISIS PROCESO ALCOA

FIG. 13

CUADRO XV

ESPECIFICACIONES ALUMINA PROCESO ALCOA

$Al_2O_3$	99.426% mín.
$SiO_2$	.025 máx.
$Fe_2O_3$	.03 máx.
$CaO$	.06 máx.
$MgO$	.002 máx.
$NiO$	.005 máx.
$CaO$	.01 máx.
$MnO_2$	.002 máx.
$Na_2O$	.4 máx.
$TiO_2$	.005 máx.
$ZnO$	.02 máx.
$V_2O_5$	.002 máx.
$Cr_2O_3$	.002 máx.
$K_2O$	.005 máx.
$Li_2O$	.001 máx.
$P_2O_5$	.005 máx.

CUADRO XVI  
=====

COMPARACION TENSIONES ELECTROLISIS PROCESOS H-H Y ALCOA

PARAMETRO	H-H CONVENCIONAL	ALCOA (ESTIMADO)
Tensión descomposición	1,18	1,85
Tensión de polarización ( $\eta_A + \eta_C$ )	0,50	0,40
Caída en el electrolito	1,60	0,55
Caída en los electrodos	1,02	0,20
Tensión total	4,30	2,90
Rendimiento corriente supuesto(%)	90	90
Consumo específico energía(Kwh/Kg)	14,2	9,6
Energía equivalente GJ/Mg	155	104

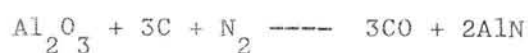
En síntesis, y a modo de conclusión, cabe afirmar que el proceso ALCOA de electrolisis de cloruro de aluminio es técnicamente viable y representa una alternativa al proceso H-H. Su tecnología es más sofisticada que la del proceso H-H y el rendimiento de corriente depende en gran medida del flujo hidrodinámico en la cuba. La clave de una operación satisfactoria parece estar, básicamente, en la pureza del cloruro de aluminio.

ALCOA ha operado una planta de 15.000 Mg de producción de aluminio/año durante varios años. Debido a problemas en la planta de producción de cloruro de aluminio fueron paradas parte de las cubas. Los trabajos se encaminan a la posibilidad de cloración de bauxitas y al empleo de fuentes de carbón alternativas (46)

#### I.4.3.2. Electrolisis del nitruro de aluminio

La producción de aluminio mediante electrolisis del nitruro es posible en un electrolito que contenga una mezcla de nitruro y cloruro de litio. Este proceso es atractivo por el bajo potencial de descomposición, 0,79V a 727°C. Sin embargo, son varios los aspectos que actualmente están sin resolver. Entre éstos destacan:

- Formación del nitruro de aluminio: La formación directa del mismo mediante una reacción carbotérmica tal como la señala da presenta el problema de la formación



de carbonitruros y la imposibilidad de que la reacción progrese hasta su terminación.

Se ha propuesto como vía alternativa la reacción entre el cloruro de aluminio y amoníaco:



En la fig. 14 puede observarse un diagrama de flujo del proceso completo.

- Indefinición de la electrolisis: El proceso de electrolisis del nitruro no está bien definido. Aspectos tales como la solubilidad del nitruro en el electrolito, estabilidad de este último y el rendimiento de corriente no han sido perfectamente definidos.

No obstante, dado su bajo consumo energético, ver cuadro XVII, es un proceso que presenta un gran interés potencial.

#### I.4.3.3. Electrolisis del sulfuro de aluminio.

El sulfuro de aluminio puede descomponerse por electrolisis en un electrolito de criolita o cloruros fundidos en aluminio y azufre, según la reacción:



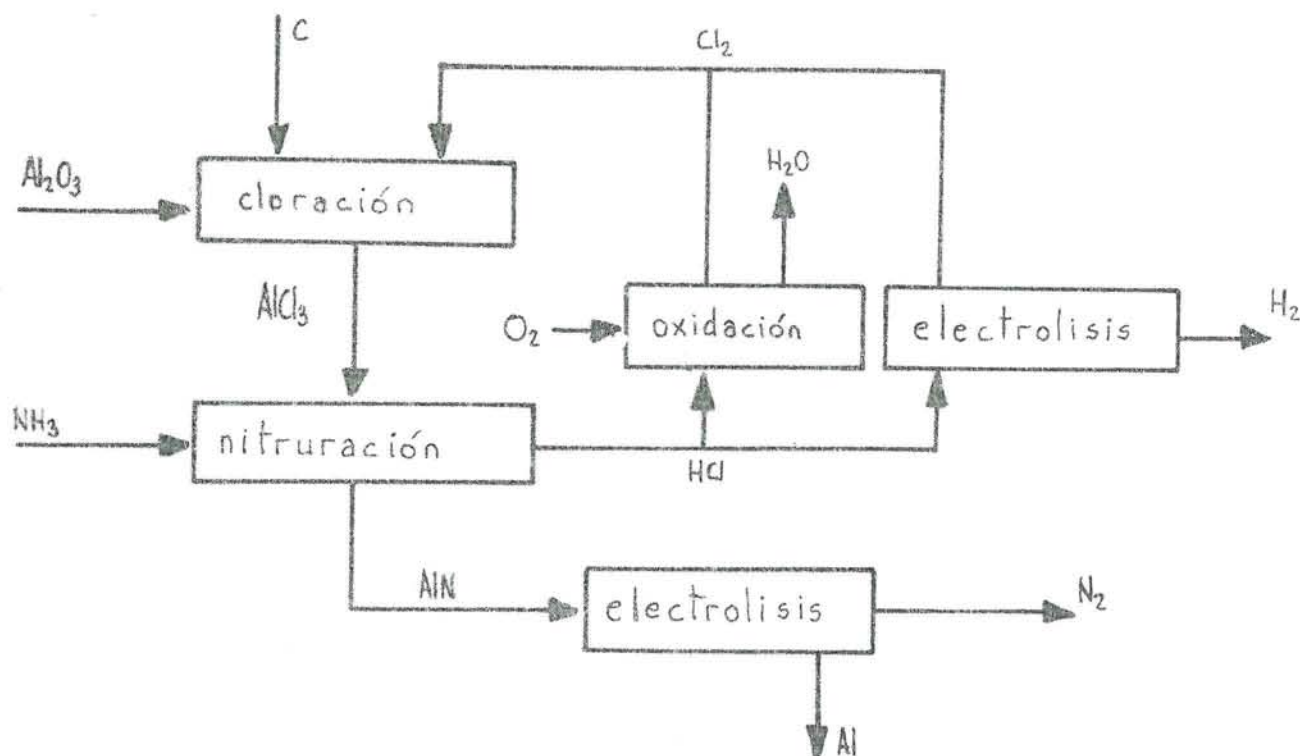


DIAGRAMA DE FLUJO PROCESO ELECTROLISIS  
DEL NITRURO DE ALUMINIO

FIG. 14

CUADRO XVII

	PROCESO		
	AIN	ASP	H-H
Energía eléctrica (Kwh/lb)	3.6	4.5	6.0-8.0
Energía total (Btu/Tm) · 10 <sup>6</sup>	96	130	150-190
Energía equivalente a NH <sub>3</sub>	36		
TOTAL (10 <sup>6</sup> Btu/Tm)	132	140	150-190



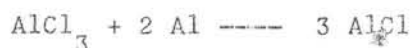
De forma similar al proceso citado anteriormente, estamos ante una opción interesante por el menor consumo energético que el H-H o el ASP, pero que al no haber sido experimentado a escala de planta piloto contiene gran cantidad de interrogantes no resueltos. Entre estos, cabe citar la dificultad de producción del sulfuro y el rendimiento de corriente de la electrolisis, dada la posibilidad de formación de sulfuro de aluminio monovalente, soluble en el cátodo y que puede oxidarse en el ánodo, disminuyendo así el rendimiento de corriente.

Recientemente se ha publicado que la electrolisis del sulfuro de aluminio disuelto en el eutéctico  $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  a 1023K, a densidades de corriente próxima a  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , daría lugar a un rendimiento de corriente próximo al 80%. Sin embargo quedan aún muchos aspectos a resolver en los fundamentos del proceso antes de que constituya una alternativa real de producción industrial de aluminio - (47).

#### I.4.3.4. Proceso del subcloruro modificado.

Este proceso, al que la compañía ALCAN dedicó muchas horas de investigación, además de presentar dificultades técnicas de difícil solución ha de hacer frente a un elevado consumo energético que se debe a la reducción de la bauxita en horno de arco.

El fundamento del proceso consiste en la reacción del cloruro de aluminio en fase vapor con aluminio metálico para dar monocloruro de aluminio:



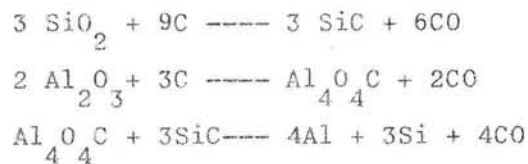
Esta reacción prosigue hasta su término a 1.300°C. Al enfriar el monocloruro la reacción se invierte, formándose aluminio en fase vapor con gran desprendimiento de energía. El calor generado se extrae del aluminio mediante una mezcla de NaCl y AlCl<sub>3</sub> fundidos.

Tal y como señalamos al comienzo, las necesidades energéticas son superiores a las del proceso H-H, por lo que en tanto no pueda sustituirse el horno eléctrico de arco para la reducción de la bauxita - por el horno alto, el proceso carece de interés.

En la fig. 15 puede observarse el diagrama de flujo del proceso.

#### I.4.3.5. Reducción directa de la bauxita.

La reducción carbotérmica de mezclas alúmina/sílice puede realizarse a temperaturas inferiores a las de producción del aluminio, - 1.950°C en lugar de 2.100°C, lo que implica menores pérdidas por vaporización. Las reacciones que tendrían lugar serían:



Las reacciones pueden verificarse secuencialmente para extraer el monóxido de carbono antes de la formación del metal.

La relación entre el aluminio y el silicio en el material de partida es obviamente de gran importancia y debe ser próxima a dos partes de alúmina por tres de sílice. De la misma forma, el contenido en carbono de la mezcla debe ser próximo al estequiométrico, ya que si hay defecto parte de la alúmina quedará sin reaccionar y si hay exceso pasará a la aleación.

La posibilidad de evitar la utilización de energía eléctrica en la producción de aluminio es muy atractiva, por lo que los estudios en el sistema Al-Si-C-O deben continuar.

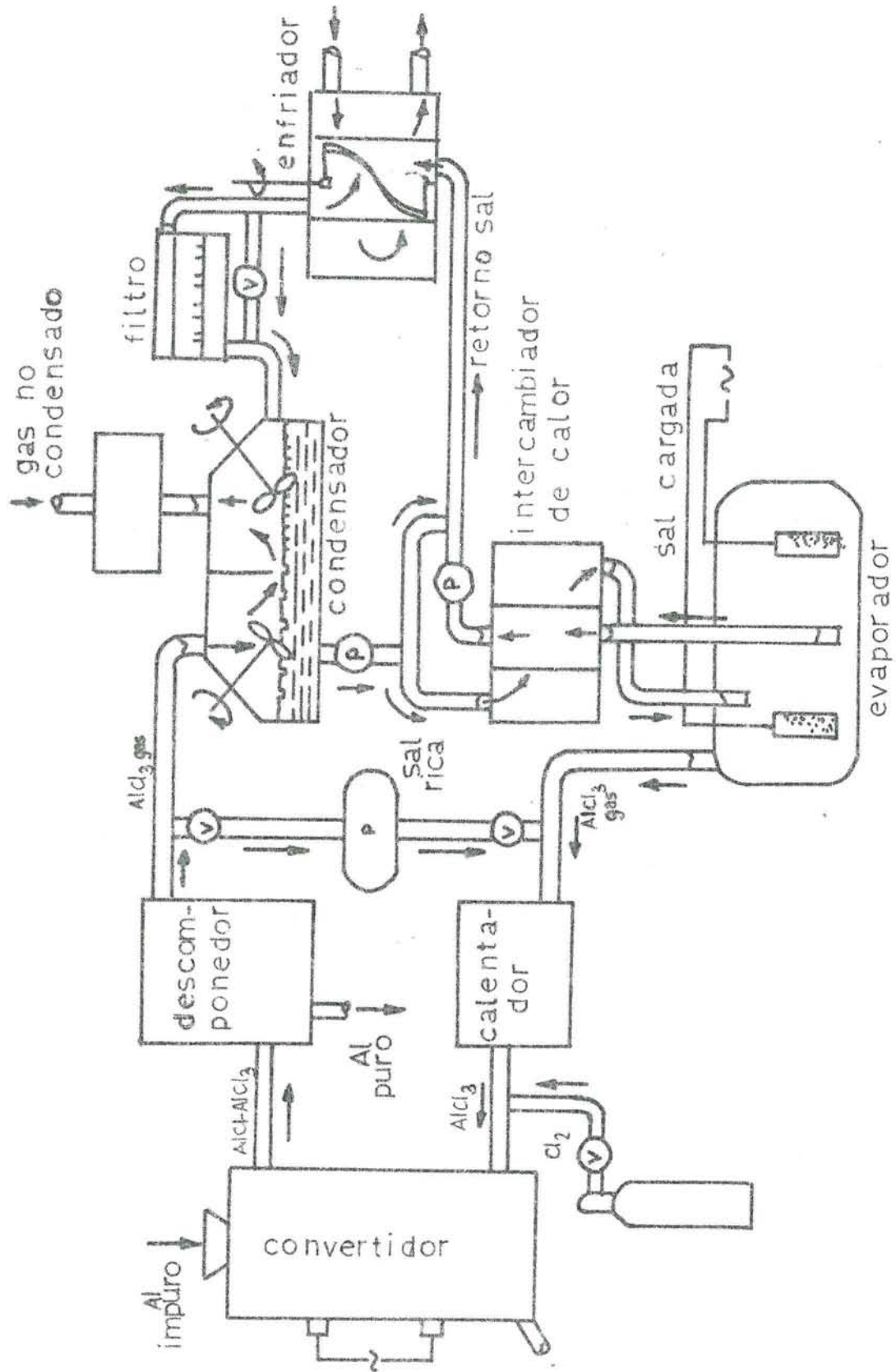


FIG. 15

DIAGRAMA DE FLUJO PROCESO DEL SUBCLORURO

#### I.4.4. Proceso Hall-Heroult

La producción industrial del aluminio se realiza, como es sabido, mediante la combinación del proceso BAYER de obtención de alúmina - ya descrito - y del proceso HALL-HEROULT, que consiste en la electrolisis del óxido de aluminio en la criolita fundida.

En la fig. 16 se ha representado lo que puede constituir el diagrama de flujo de una planta de producción de aluminio primario.

Como se observa, las materias primas son: alúmina, carbón y energía eléctrica; así como criolita y fluoruro de aluminio, que son los constituyentes del electrolito, junto con la alúmina.

La corriente alterna se transforma en continua mediante rectificadores de silicio, alimentándose series de cubas que operan, por tanto, a la misma intensidad, sensiblemente constante por otra parte. La tensión de cada cuba puede sin embargo regularse individualmente. El rendimiento de transformación de las subestaciones de las plantas de electrolisis ha mejorado sensiblemente, al tiempo que se ha reducido su tamaño y se han automatizado.

La unidad básica de producción es la cuba de electrolisis, que como antes señalamos, está conectada en serie con otras hasta alcanzar un número de ellas entre 100 y 250. El conjunto forma lo que se denomina una serie de electrolisis.

Desde su invención a finales del siglo pasado hasta nuestros días, la constante ha sido el aumento del tamaño de las cubas, tal y como queda reflejado en el cuadro XVIII. Actualmente existen prototipos en funcionamiento que alcanzan los 280KA de intensidad; lo que implica una producción de aluminio superior a las 2 Tm/cuba/día.

CUADRO XVIII

TENDENCIAS MUNDIALES EN LA PRODUCCION DE ALUMINIO

AÑO	PRODUCCION TOTAL (10 <sup>6</sup> Mg/año)	AMPERAJE CUBA (KA)	CONSUMO ENERGIA (Kwh cc/Kg)
1900	0.006	5	28
1930	0.27	20	25
1940	0.78	30	24
1950	1.50	40	20
1960	4.53	80	17.6
1965	6.58	100	16.5
1970	10.25	150	15.5
1975	12.70	150	14.5
1979	15.23	150	14.5
1980	16.10	180	13.5

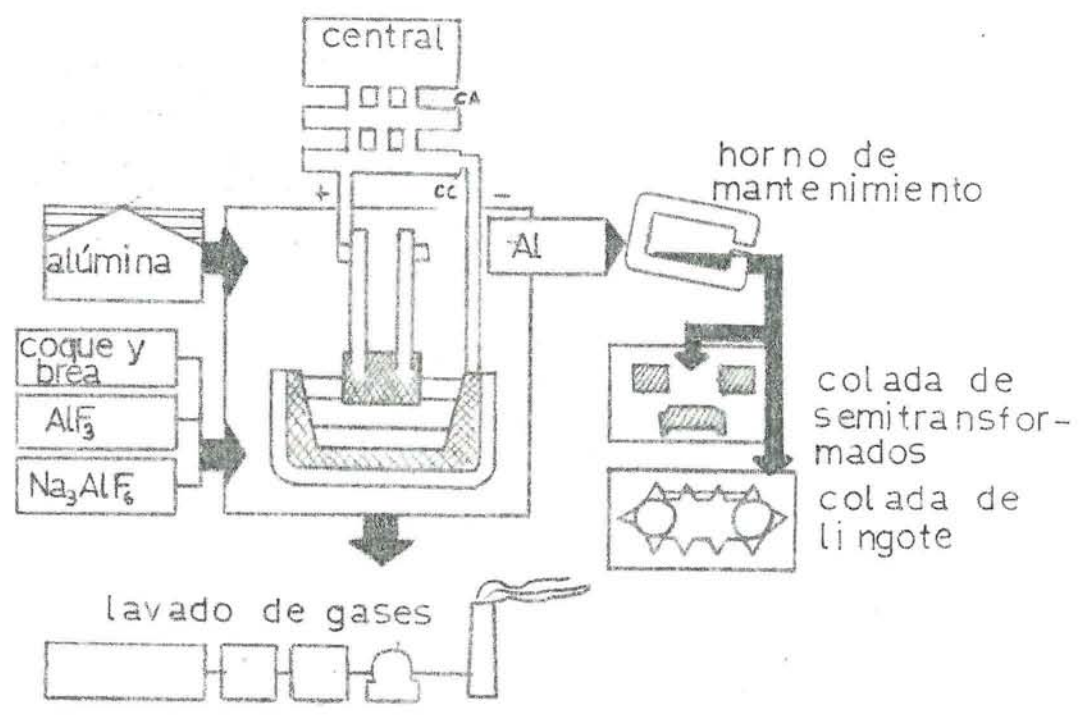


DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA DE PRODUCCION DE ALUMINIO

FIG. 16

Al mismo tiempo que aumentaba el tamaño de las cubas se producía una disminución en el consumo específico de energía del proceso, que - de 28 Kwh/Kg en 1900 ha pasado a 13 Kwh/Kg en nuestros días. Sin embargo, el consumo específico medio de energía se sitúa en Norteamérica en valores próximos a 17 Kwh/Kg y en Europa en torno a los 15 Kwh/Kg. Esta situación se debe a que las inversiones necesarias para construir o modernizar una planta son de tal magnitud que el desfase entre la tecnología disponible y las plantas existentes es muy importante (48).

Por otra parte, la diferencia existente entre los consumos específicos de energía americanos y europeos se debe a que la industria americana se decantó tradicionalmente hacia el empleo de densidades de corriente elevadas,  $0,85 \text{ A/cm}^2 - 1 \text{ A/cm}^2$ , es decir, cubas de alta productividad, que fueron competitivas mientras se dispuso de energía - abundante y barata. Al contrario, los diseños Europeos utilizaron densidades de corriente inferiores:  $0,7 \text{ A/cm}^2$ , que permiten obtener consumos específicos de energía inferiores.

A raíz de la crisis energética, las grandes compañías Americanas concentraron sus esfuerzos en el diseño de cubas de electrolisis de bajo consumo energético, además de incorporar otras mejoras en el proceso que han permitido lograr ya ahorros energéticos importantes, permitiendo la tecnología de vanguardia alcanzar los 13 Kwh/Kg. Al producido (49)(50)(51).

Fundamentalmente pueden distinguirse tres tipos de cubas de electrolisis de aluminio, que se clasifican en dos grandes grupos: Söderberg y Precocidas. Se distinguen entre sí por el diseño del ánodo.

En las cubas Söderberg el ánodo se cuece in situ, mediante el calor aportado por el paso de la corriente. La envolvente metálica que determina la geometría del ánodo se carga con pastillas formadas por coque de petróleo y brea como ligante. La entrada de corriente en la cuba se realiza por medio de unos conductores metálicos que se denominan agujas y que van insertados en la masa del ánodo. Dependiendo de -

que las agujas estén dispuestas horizontal o verticalmente se distinguen las denominadas:

- Cubas Söderberg de agujas horizontales (fig. 17)
- Cubas Söderberg de agujas verticales (fig. 18)

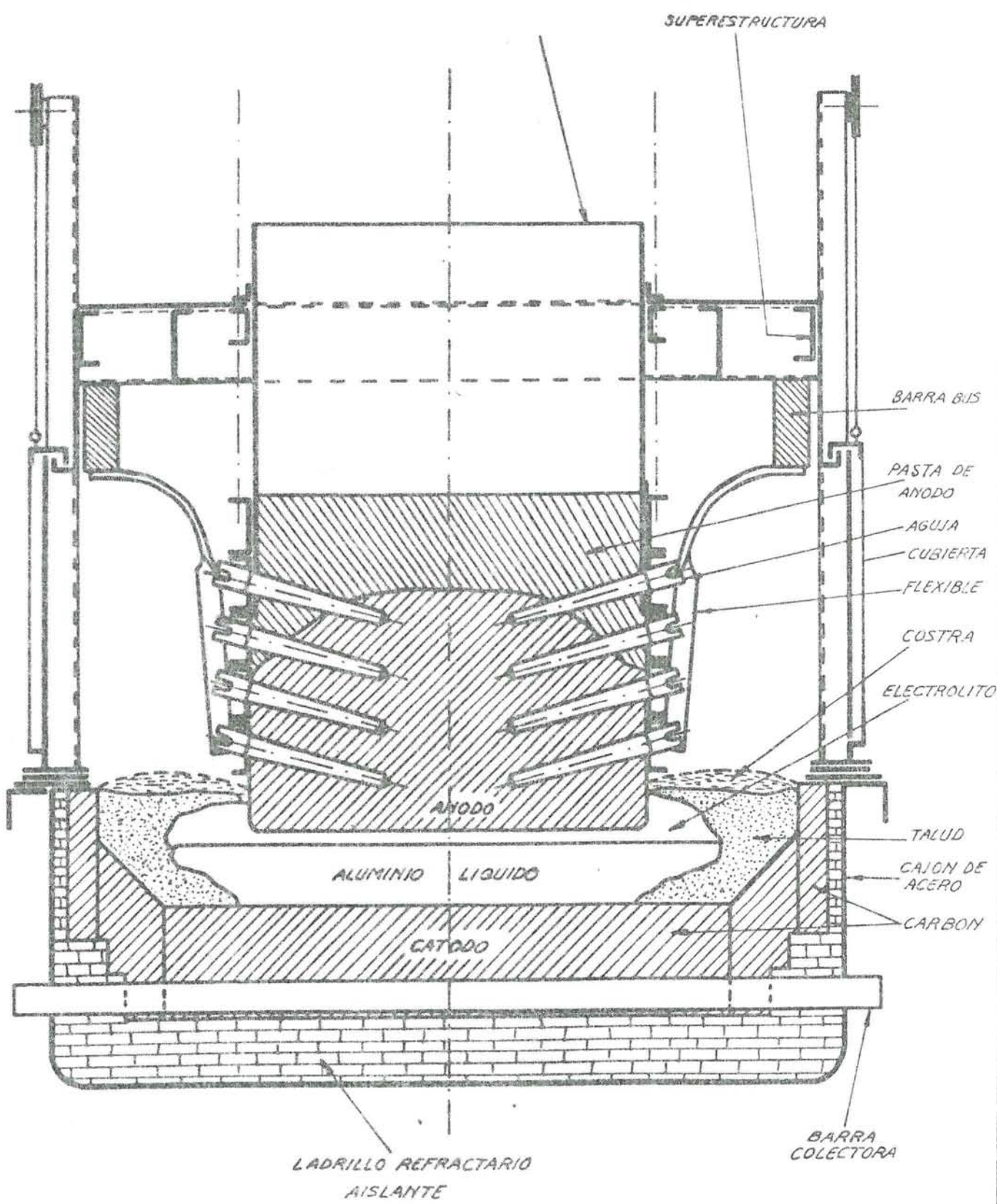
Las cubas Söderberg de agujas horizontales quedaron limitadas a intensidades del orden de 50-70KA, mientras que las cubas Söderberg de agujas verticales alcanzan hasta 120-130KA. A intensidades superiores a éstas los efectos de tipo magnético y el tamaño de los ánodos, entre otras razones, hacen que sea más adecuada la cuba precocida.

Las cubas precocidas se distinguen porque el ánodo está formado por una serie de conjuntos precocidos, es decir, fabricados fuera de la cuba de electrolisis. El diseño de estas cubas permite un mejor equilibrio magnético a altas intensidades, que en la actualidad superan los 280KA, así como la automatización de la operación.

El diseño del cátodo es similar en todas ellas, como puede apreciarse en las figuras. Está constituido por un cajón de acero que contiene el refractario y los materiales carbonosos. El revestimiento carbonoso es de bloques de carbono preformados, unidos entre sí por una pasta apisonada in situ, de manera que la parte en contacto con el aluminio es de carbono.

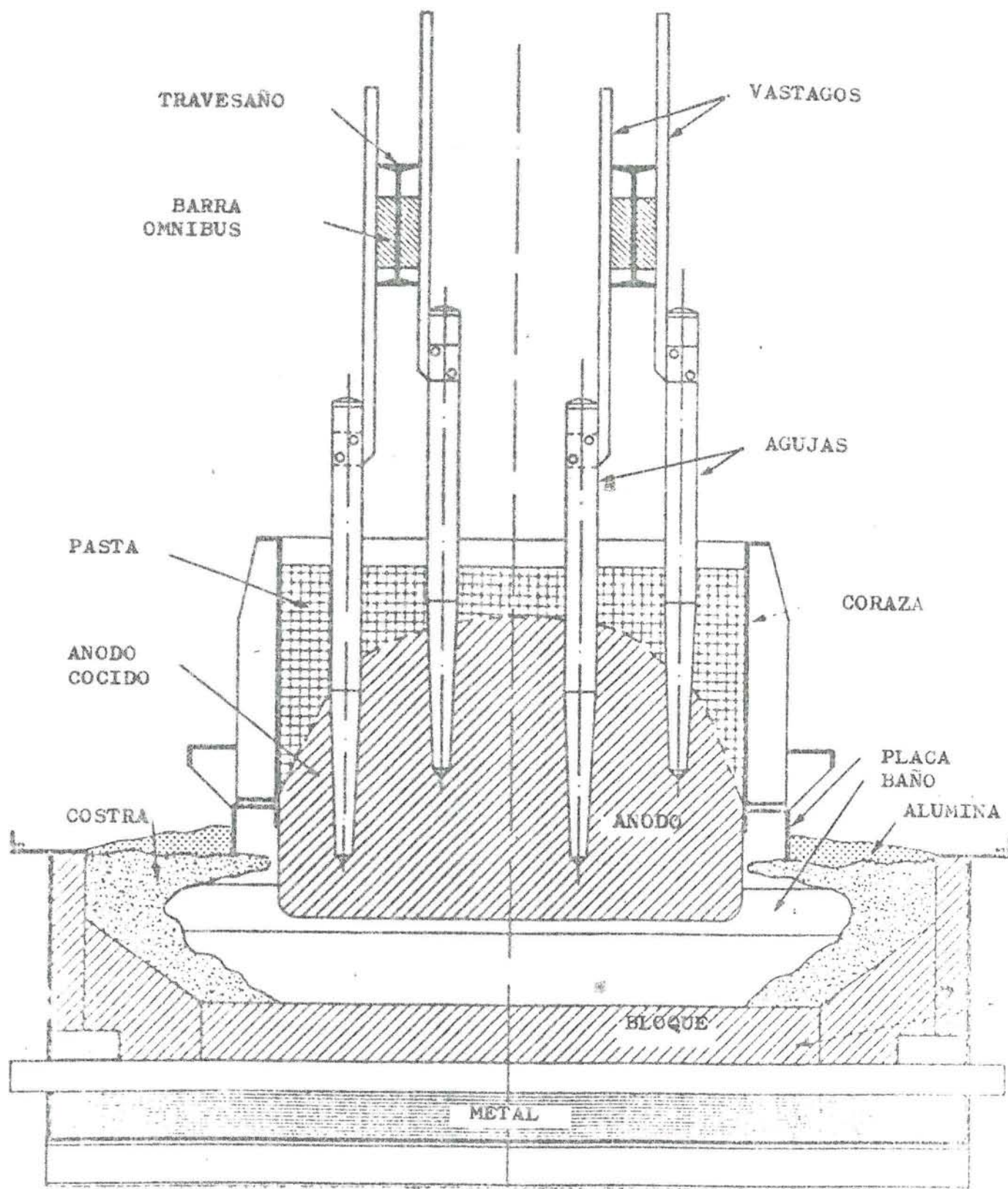
Entre ánodo y cátodo se dispone una piscina de aluminio, que cumple dos misiones fundamentales: minimizar los movimientos que se producen al interaccionar las componentes verticales del campo magnético con las horizontales de la corriente eléctrica y regular el equilibrio térmico de la cuba. Al ser el aluminio un conductor eléctrico, la superficie del cátodo real es la correspondiente a la interfase electrolito-aluminio.





### CUBA SÖDERBERG DE AGUJAS HORIZONTALES

FIG. 17



CUBA SÖDERBERG DE AGUJAS VERTICALES

FIG. 18

# CUBA DE ANODOS PRECOCIDOS

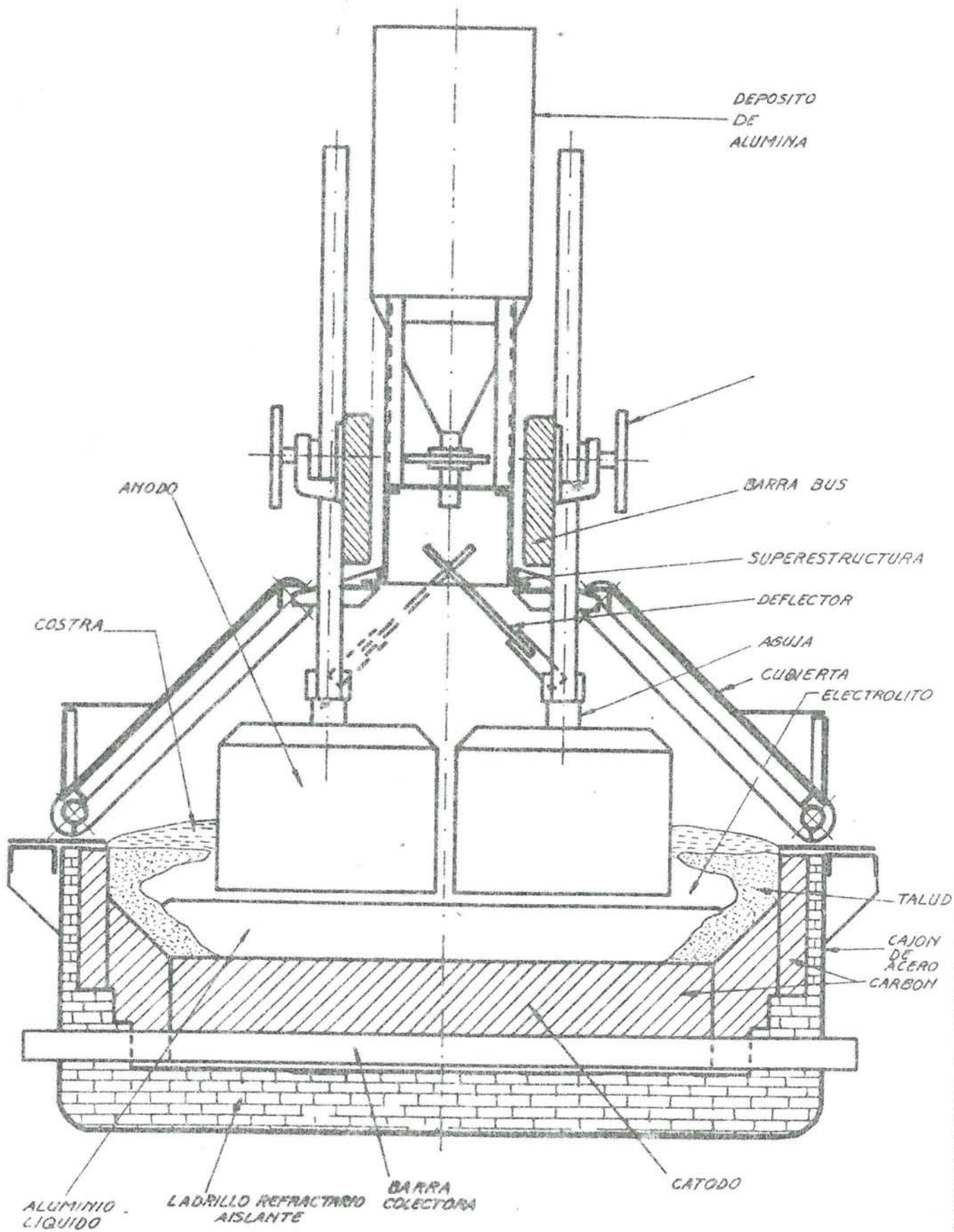


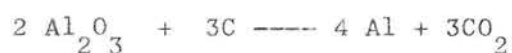
FIG. 19

El electrolito está constituido por criolita fundida, con exceso de  $AlF_3$  ( $\sim 7\%$  en exceso con respecto al correspondiente a la criolita). La temperatura de operación es próxima a los  $970^\circ C$ . Con objeto de disminuir la temperatura de marcha se pueden añadir aditivos como el carbonato de litio, que además mejora la conductividad eléctrica del electrolito.

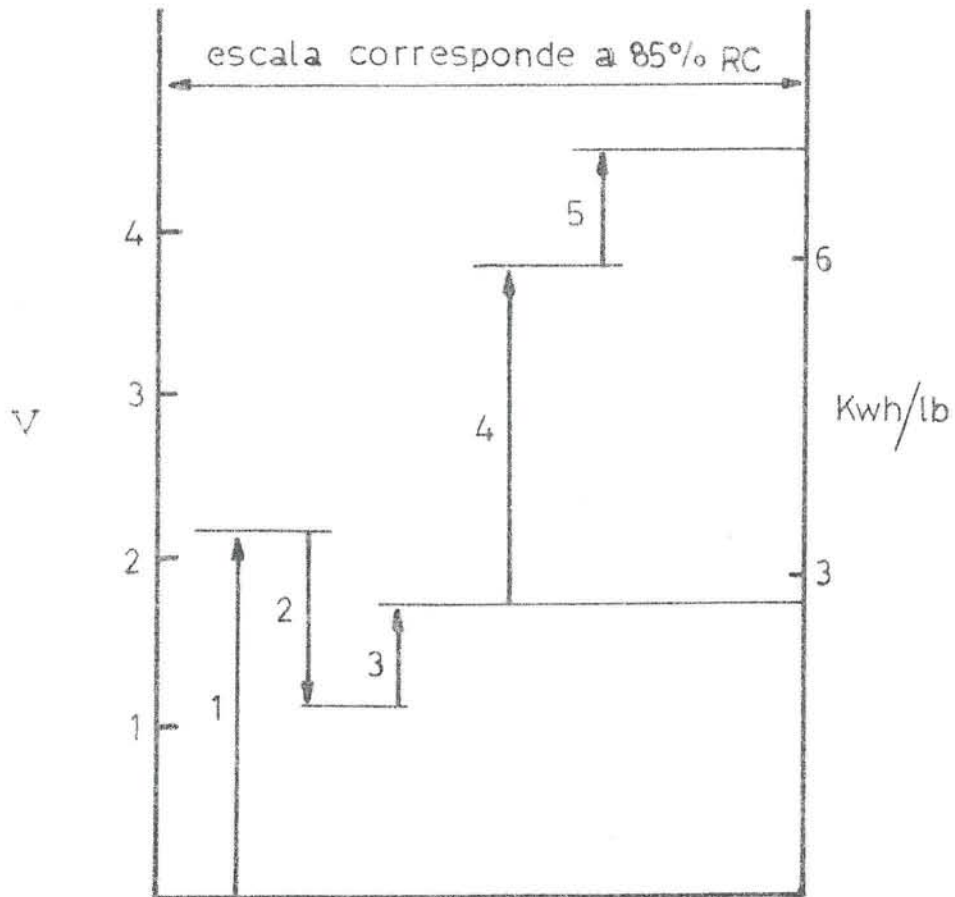
En operación normal, la alúmina producida en el proceso Bayer se disuelve en el electrolito. Esta alúmina se precalienta antes de su introducción en la cuba depositándola sobre la costra de baño solidificado. Si se añade más cantidad de la que puede disolver el electrolito - se forman depósitos de alúmina en el cátodo de la cuba, que perjudican a la operación. A falta de un control más sofisticado, el llamado embalaje o polarización del ánodo, que se produce para concentraciones de alúmina próximas al  $2\%$  si la densidad de corriente es del orden de  $0,7 A/cm^2$ , es un indicativo de que el baño está en condiciones de disolver más alúmina.

El ánodo se consume prácticamente a la misma velocidad que aumenta la altura de metal de la cuba, manteniéndose por tanto - grosso modo - la distancia interpolar. Periódicamente se extrae el metal producido, siendo la frecuencia normal de colada 24 horas. Al realizar esta operación, la separación interelectrodos aumenta, siendo necesario descender el plano anódico para mantener la citada distancia interpolar.

La reacción fundamental que resume el proceso que tiene lugar es:



Para que se verifique es necesario aportar  $6,3 Kwh/Kg Al$ , que corresponden a  $1.17V$  de tensión de descomposición. Sin embargo, el consumo energético total oscila entre los  $13.2 Kwh/Kg Al$  y los  $18.7 Kwh/Kg Al$ , con tensiones de  $4.05$  a  $5V$ ; función del diseño y operación de la cuba. En la fig. 20 puede apreciarse el desglose de la tensión total



1. Tensión descomposición alúmina	2.2 V
2. Despolarización anódica	1.0 V
3. Pérdidas polarización	0.5 V
4. Caída óhmica electrolito	1.9 V
5. Caídas óhmicas resto circuito	0.8 V

DESGLOSE TENSION ELECTROLISIS PROCESO HALL-HERDOLT

FIG. 20

de una cuba precocida que opera a 145 KA y 5 cm de distancia interpolar.

En el consumo específico de energía, que viene dado por la expresión:

$$\text{CEE Kwh/Kg Al} = \frac{2.98 \cdot V}{F}$$

Siendo: V la tensión total de la cuba en voltios

F el rendimiento de corriente en %

influyen tanto la tensión de operación de la cuba como el rendimiento de corriente. Por este último se entiende la relación entre el peso de aluminio realmente producido y el que debería de producirse de acuerdo con las leyes de Faraday. Esta pérdida de rendimiento se debe a la reacción de reoxidación del aluminio, según:



El mecanismo consiste en la reacción del aluminio disuelto en el electrolito con el  $\text{CO}_2$  producido en el ánodo. La solubilidad de aluminio en el electrolito se favorece con el aumento de temperatura del mismo, la agitación magnética del metal, la disminución de la distancia interpolar, etc. Valores típicos del rendimiento de corriente son 85 - 90%

La distancia interpolar es un factor de control fundamental, ya que condiciona el rendimiento de corriente y el equilibrio térmico de la cuba. Ante la dificultad que plantea la medida de la misma, se realiza la regulación por ordenador del posicionamiento del plano anódico mediante el control de la tensión.

Aún cuando los conceptos contenidos en las patentes de HALL y HEROUULT siguen teniendo plena vigencia, la electrolisis del aluminio ha experimentado en los últimos años un importantísimo avance, hasta el punto de que la tecnología disponible en los años 60 ha quedado totalmente superada por la actual. Los campos más fértiles han sido:

- el desarrollo de los modelos matemáticos que han permitido mejorar la compensación magnética de las cubas, permitiendo así el diseño de unidades de hasta 280KA de intensidad, además de la mejora en el rendimiento de corriente conseguida gracias a la mayor estabilidad del volante de metal
- la mejora del control del proceso, gracias al mejor conocimiento de los fundamentos del mismo y a la introducción de la informática.
- la automatización de operaciones, tales como el picado y carga de alúmina, con lo que implica de mayor estabilidad en la concentración de alúmina en el electrolito y continuidad en la operación.
- La disminución de las inmisiones y emisiones de contaminantes, gracias al capotado modular de las cubas y a los sistemas de lavado seco de los gases producidos.
- Por último, se considera muy prometedor el desarrollo de los cátodos inertes que permitirían disminuir la caída de tensión en el revestimiento y reducir la distancia interpolar, con la consiguiente disminución de la tensión de operación. Con menos éxito hasta el momento, no han de olvidarse los estudios relacionados con la puesta a punto de un ánodo inerte. (43)(44)(10)  
(32)

II. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DEL PROCESO HALL-HEROULT

IMPUREZAS: SU PROCEDENCIA Y EFECTO



## II.1. FUNDAMENTOS CIENTIFICOS PROCESO HALL-HEROULT

### II.1.1. Introducción

Durante la primera mitad del siglo XX fue muy escaso el trabajo de investigación desarrollado acerca del proceso Hall-Héroult. Poco se puede citar de aquella época aparte de la monografía de MASHOVETS "Electrometalurgia del aluminio", publicada en Moscú en el año 1.938, y algunas disquisiciones, más filosóficas que técnicas, en torno a si el depósito primario de la reacción anódica era de sodio o de alminio.

La investigación básica relacionada con el proceso Hall-Héroult experimentó un notable impulso en los años 50. En esta década se publicaron toda una serie de trabajos, algunos de los cuales pueden calificarse de pioneros. Entre ellos podemos destacar:

- Los estudios crioscópicos en la criolita fundida del profesor RO--LIN, publicados en 1.951.
- La monografía " Electrometalurgia del aluminio " de BELYAEV, RAPO--PORT y FIRSANOVA, publicada en Moscú en 1.953.
- El trabajo de ABRAMOV, VETYUKOV, GUPALO, KOSTYUKOV y LOZHKIN relativo a los principios teóricos de la electrometalurgia del alumi--nio, también publicada en Moscú en 1.953.
- La conocida monografía " The Chemical Background of the aluminium industry " de PEARSON y WADDINGTON, publicada en Londres en 1.957
- La tesis del profesor GRJOTHEIM: " Contribución a la teoría de la electrolisis del aluminio " publicada en Noruega en 1.956.

Puede considerarse que durante la citada década se pusieron las bases de una floreciente y prolífica investigación básica, que a no tardar cristalizaría en resultados industriales.

Los años 60 y 70 se caracterizaron por una estrecha colaboración entre los centros dedicados a la investigación básica y la industria. En estas dos décadas se formaron, desarrollaron y alcanzaron plena madurez grupos de investigadores tan destacados como puede ser la que no dudamos en calificar de escuela Noruega, cuyo maestro y promotor: Profesor GRJOTHEIM acertó a establecer un floreciente intercambio de conocimientos entre la Universidad y las empresas Noruegas de producción del aluminio

Otros grupos importantes son el del prof. ROLIN del Instituto de Ciencias Aplicadas de Lyon; prof. GERLACH de la Universidad de Berlín; prof. WELCH de la Universidad de Auckland en Nueva Zelanda; etc.

Aunque pertenezcan a la industria, el trabajo de investigación básica llevado a cabo por los Dres. HAUPIN, KELLER y BELL de ALCOA ó DEWING, HOLLINGSHEAD, etc. de ALCAN, por citar algunos de los más destacados, es por supuesto muy meritorio.

## II.1.2. El electrolito

### II.1.2.1. Generalidades

El electrolito es el medio iónico en el seno del cual se produce la electrolisis de la alúmina. Dada la gran avidez del aluminio por el oxígeno -- en términos termodinámicos: valor negativo de la energía libre de formación del óxido de aluminio --, la electrolisis acuosa no es posible, ya que se descompondría la molécula de agua en lugar de la sal de aluminio disuelta, siendo por tanto necesario acudir a la electrolisis ígnea o de sales fundidas.

El baño de sales fundidas debe reunir varios requisitos para que el proceso se realice en condiciones óptimas, a saber:

- Buena solubilidad de la alúmina.
- Temperatura de solidificación lo más baja posible.
- Menor densidad que el aluminio líquido.
- Buena conductividad eléctrica.
- Baja presión de vapor.
- Poca solubilidad del aluminio.
- Buena estabilidad termodinámica.

Inmediatamente podrá suponerse que este listado de propiedades se rá difícilmente conseguible con un solo componente, por lo que el electrolito estará constituido por la mezcla de una serie de compuestos en proporción tal que se obtenga el "electrolito ideal".

La sal que constituye la mayor parte del electrolito es la criolita, dada la solubilidad de la alúmina en la misma. Sin embargo, con objeto de conjugar la buena solubilidad con el resto de las propiedades deseadas, se adicionan otros componentes, que en el electrolito convencional son el fluoruro de aluminio y fluoruro de calcio. Además de éstos, existen otros aditivos, calificados de no convencionales, entre los que debemos destacar el carbonato de litio.

#### II.1.2.2. Componentes del electrolito

##### II.1.2.2.1. Criterios de elección

Como ya indicamos en el apartado anterior, el electrolito debe de reunir varias propiedades, y para conseguirlas se utilizarán ciertos aditivos específicos. Podemos considerar que el llamado "electrolito ideal", además de permitir obtener las propiedades citadas en el apartado anterior, deberá tener:

a) Potencial de descomposición superior al del aluminio

Los componentes del electrolito deben de tener un potencial de descomposición superior al del aluminio, ya que de no ser así serían reducidos, bien mediante reacción química con el aluminio o co-depositados electrolíticamente con éste. El efecto sería la contaminación del aluminio con otros metales o/y el consumo del electrolito.

A 1000°C, temperatura próxima a la del electrolito, los únicos compuestos más estables que la alúmina son los óxidos, fluoruros y cloruros de los metales alcalinos y alcalino-térreos; - por lo que todos los demás compuestos quedan descartados.

b) Poca volatibilidad y toxicidad

Obviamente, el electrolito debe tener baja presión de vapor para minimizar las pérdidas del mismo por volatilización. Igualmente, los vapores no deben ser tóxicos ni corrosivos.

c) Facilidad de operación

Por tal entendemos el conjunto de propiedades que hacen referencia a la solubilidad de la alúmina, densidad, formación de la costra, etc.

d) Disponibilidad y precio adecuados

Criterios en los que no es preciso abundar.

II.1.2.2.2. Aditivos potenciales

Entre los aditivos potenciales señalamos como más apropiados, por sus propiedades específicas que en cierto modo aportan al baño electrolítico, los siguientes:

Fluoruro de litio

- Baja densidad y buena conductividad eléctrica.
- Muy estable.
- Ligera co-deposición, lo que da lugar a la contaminación del metal con litio, originando problemas en la fundición.

Fluoruro de sodio

- Satisface criterios de densidad y volatibilidad.
- Tendencia a la co-deposición cuando aumenta su concentración.

Fluoruro de magnesio

- Estable, poco volátil, densidad bastante baja.
- Inconvenientes de operación relativos a la formación de taludes.
- Ligera co-deposición que limita su utilización

Fluoruro de calcio

- Aditivo más común, constituyente natural por aporte de la alumina.
- Aumenta la densidad del electrolito.

Fluoruro de aluminio

- Único fluoruro estable del grupo III.
- Disminuye la densidad y limita la co-deposición de sodio.
- Aumenta la presión de vapor.

Cloruro de sodio

- Único cloruro potencialmente utilizable.
- Bastante estable.
- Problemas de hidrólisis y formación de ácido clorhídrico.

II.1.2.2.3. Influencia de los aditivos en las propiedades químico-físicas del electrolito.

A modo de resumen, en el Cuadro XIX se presenta la influencia de los diferentes aditivos en las propiedades químico-físicas del electrolito.

a) Diagramas de fase

Los diagramas de fase permiten determinar la influencia que tienen las adiciones de un compuesto determinado en la temperatura de primera cristalización del sistema, así como la influencia del citado aditivo en la solubilidad de la alúmina. Por otra parte, el estudio termodinámico de los mismos, mediante la aplicación de la ecuación de SCHRÖDER VAN LAAR, permite extraer conclusiones acerca de la estructura iónica del sistema (52)

Si bien los diagramas binarios y ternarios son de cierta utilidad, no permiten el estudio del electrolito industrial, ya que en éste hay más variables que dimensiones para la representación gráfica. El recurso utilizado consiste en acudir a cortes para composición constante de uno de los componentes.

Sistema NaF - AlF<sub>3</sub>

Los compuestos NaF-AlF<sub>3</sub> forman un sistema binario. A presión atmosférica la presencia de dos compuestos, a saber: - criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), que presenta un punto de fusión congruente, y chiolita (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>) está fuera de toda duda (53)(54).

C U A D R O XIX

INFLUENCIA DE DIVERSOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES DEL ELECTROLITO

ADITIVO UTILIZADO	SOLUBILIDAD ALUMINA	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	DENSIDAD	VISCOSIDAD	TEMPERATURA LIQUIDUS	SOLUBILIDAD DEL ALUMINIO	TENSION SUPERFICIAL	PRESION DE VAPOR
CaF <sub>2</sub>	D	D	A	A	D	D ?	A	D
AlF <sub>3</sub>	D	D	D	D	D	D	D ?	A
LiF	D	A	D	D	D	D	A	D
MgF <sub>2</sub>	D	D	A	A ?	D	D ?	A	D
NaCl	D ?	A	D	D	D	D ?	D	?
NaF	D	A	A	A	A	A	A	D
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	A	D	D	I	A	D	A

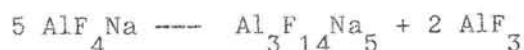
A : Aumenta

D : Disminuye

I : Indiferente

? : Escaso nivel confianza

Los estudios de MESROBIAN, así como el análisis de condensados del vapor de mezclas NaF-AlF<sub>3</sub> llevados a cabo por HOWARD (55), y otros trabajos, han confirmado la existencia del compuesto - NaAlF<sub>4</sub>, estable en fases líquida y vapor, pero que se descompone al enfriar, según la reacción:



Tal y como se aprecia en la fig. 21, el punto de fusión congruente de la criolita, indicativo de que ésta se descompone antes de su fusión, divide el diagrama de fase en dos subsistemas:

- NaF - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, que forma un eutéctico binario para 12,8-13,8% mol AlF<sub>3</sub> a 888°C.
- Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - AlF<sub>3</sub>, que contiene los compuestos antes citados: - Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> y NaAlF<sub>4</sub>. La chiolita funde incongruentemente a 738°C, siendo la composición del punto peritético 39,4-41,0% mol AlF<sub>3</sub>. La Chiolita forma un eutéctico con NaAlF<sub>4</sub> a 44-46% mol AlF<sub>3</sub> y 690 - 695°C.

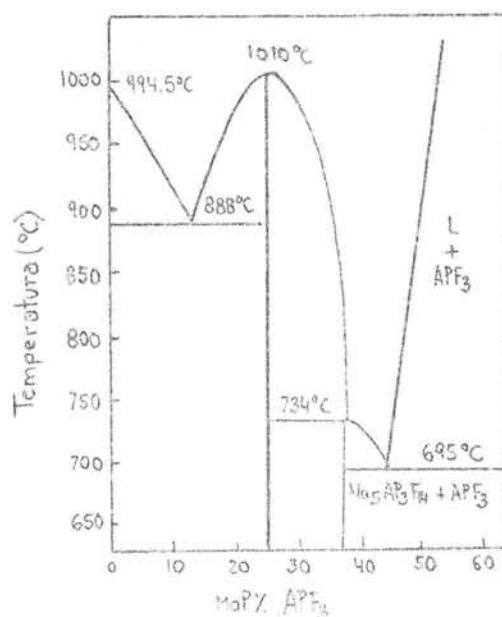


Fig. 21



# DIAGRAMA BINARIO CRIOLITA-ALUMINA

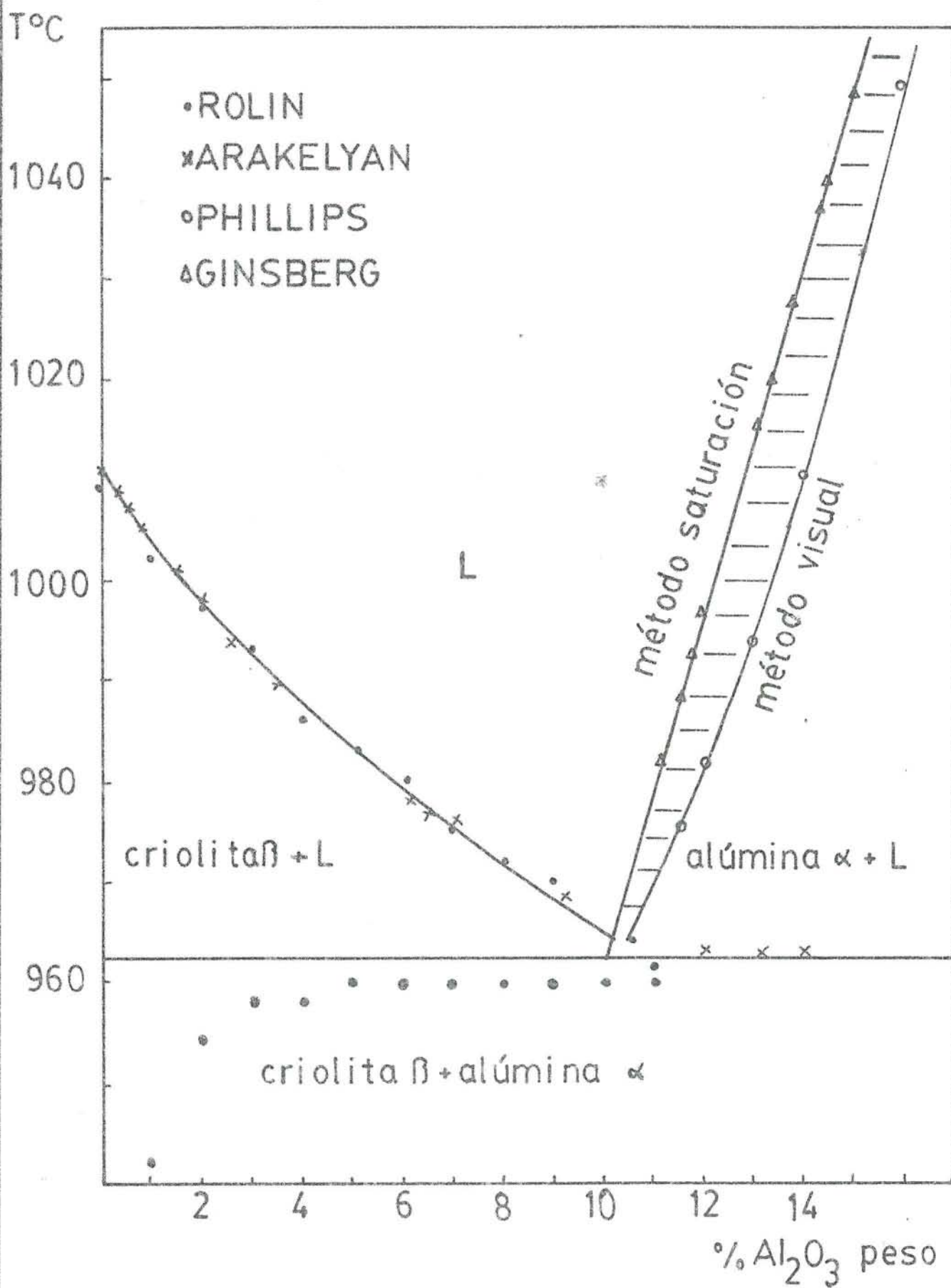


FIG. 22

Sistema  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$

La criolita forma con la alúmina un sistema binario, que es una sección del ternario recíproco:



La criolita pura funde a 1009°C, constituyendo con la alúmina - un entéctico con temperatura de primera cristalización entre - 960 y 963°C, para una concentración de alúmina de 10 a 11.5% peso (56)(57), tal y como puede apreciarse en la fig. 22.

Hay distintas opiniones en lo que refiere a la discrepancia observada en la línea de liquidus de la alúmina. Entre ellas predominan las que achacan el problema a la sobresaturación, recomendando por tanto el empleo de velocidades de enfriamiento muy lentas (0,5°C/min.) agitación y siembra.

Cantidad de trabajos, entre los que cabe citar el de FOSTER(58), han mostrado que el sistema es un eutéctico simple sin existencia de solubilidad sólida.

Sistema  $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

Al adicionar fluoruro de aluminio al sistema, tanto la temperatura de primera cristalización como la solubilidad de la alúmina disminuyen, tal y como se aprecia en la fig. 23, en la que se han representado las curvas de liquidus del sistema  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{CaF}_2$  para diferentes concentraciones de fluoruro de aluminio, expresadas como relación criolitaria en peso  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$ . ( Para la criolita pura dicha relación vale 1,5. A partir de este valor las concentraciones crecientes de fluoruro de aluminio, conocidas como "exceso de fluoruro de aluminio", es sinónimo de relaciones criolitarias decrecientes).

Si se añade fluoruro de calcio, la temperatura de primera cristalización y la solubilidad de la alúmina también disminuyen, como puede verse al comparar las figuras 23 y 24, que corresponden respectivamente a concentraciones de fluoruro de calcio del 5 y 10% (59).

Considerando el electrolito industrial, que se compone de criolita, alúmina, fluoruro de aluminio, fluoruro de calcio y de litio, la temperatura de primera cristalización viene dada por la siguiente ecuación: (60).

$$T \text{ liquidus } (^{\circ}\text{C}) = 1010,6 - 0,117 (\text{AlF}_3)^2 - 0,000296 (\text{AlF}_3)^4 \\ - 6,646 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,168 (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 2,853 (\text{CaF}_2)$$

Las concentraciones han de expresarse en porcentaje en peso. La validez de la ecuación se limita a las concentraciones hipoeutécticas de alúmina.

A modo de resumen, en la fig. 25 se ha representado la influencia de diversos aditivos en la temperatura de fusión de la criolita pura. Como puede observarse, todos ellos disminuyen la temperatura de fusión, siendo el LiF y el  $\text{MgF}_2$  los aditivos más eficaces con respecto a la propiedad estudiada.

En general, la utilización de aditivos que disminuyen la temperatura de primera solidificación posibilita la disminución de la temperatura de operación de la cuba. (61).

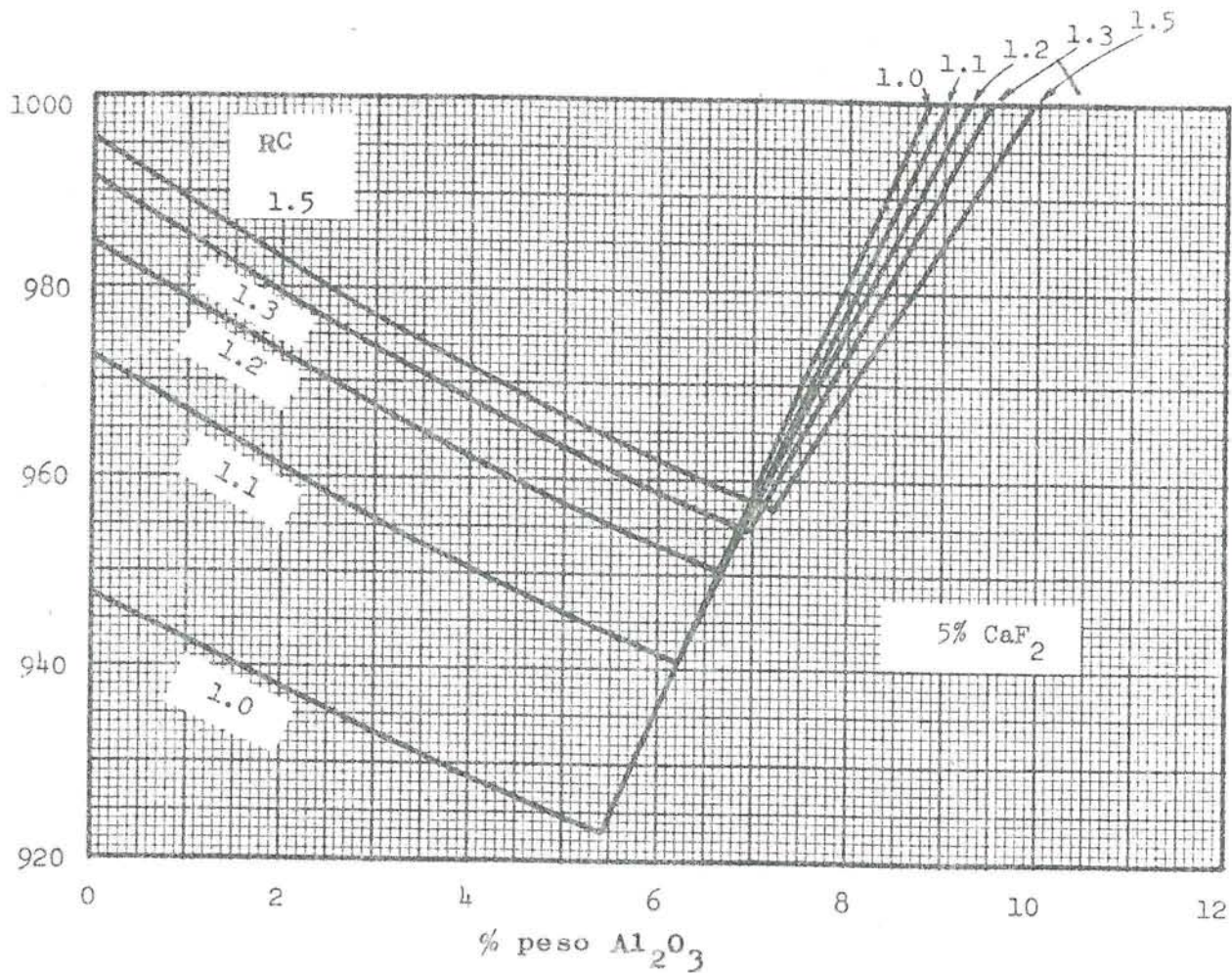


FIG. 23

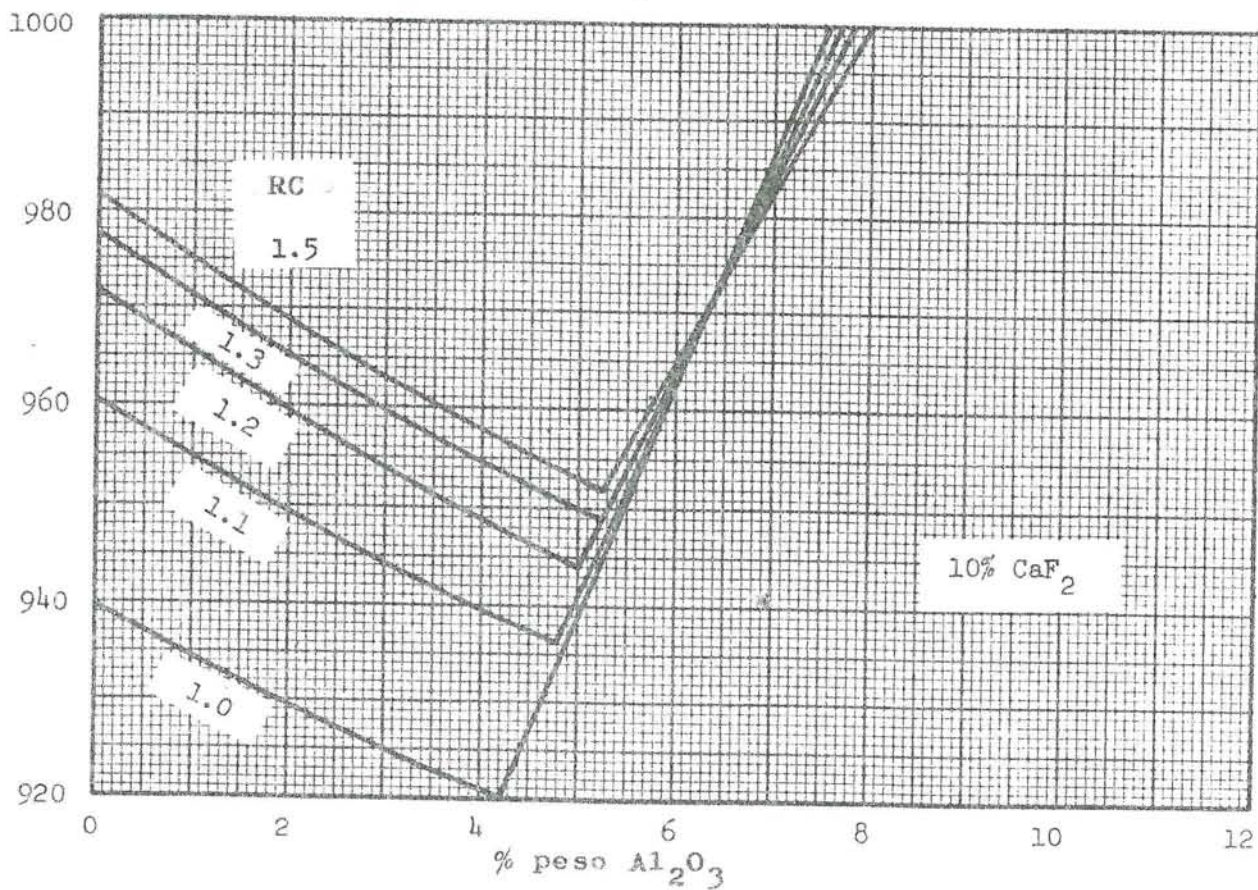


FIG. 24

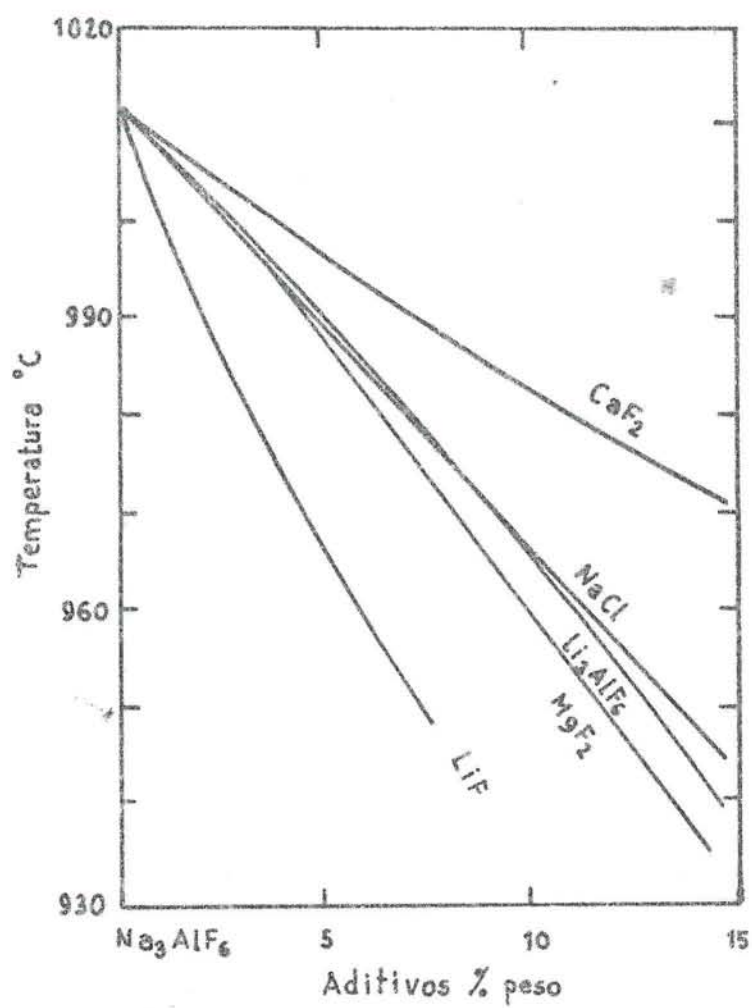


FIG. 25

b) Densidad

La densidad del electrolito, además de ser importante desde el punto de vista teórico, por cuanto que constituye un método indirecto para estudiar la estructura del mismo, tiene un interés técnico indudable.

Para favorecer la separación física del electrolito y del metal, es deseable que la diferencia de densidades entre el aluminio líquido y el electrolito sea máxima.

La densidad del aluminio líquido, pureza 99.75% Al, viene dada por:

$$\rho_{Al} = 2,382 - 2,72 \cdot 10^{-4} (t - 658) \text{ g/cm}^3$$

siendo  $t$  la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$  (10)

La mejor vía para aumentar el rendimiento de corriente de las cubas de electrolisis consiste en la disminución de la temperatura de trabajo, lo que se consigue mediante la utilización de aditivos. Sin embargo, algunos de éstos aumentan la densidad del electrolito, lo que es perjudicial, tal y como se aprecia en la fig. 26. Si la diferencia de densidades baño - metal se reduce excesivamente, el transporte del aluminio disuelto hacia el ánodo aumenta, con la consiguiente pérdida de rendimiento de corriente (61)(62)

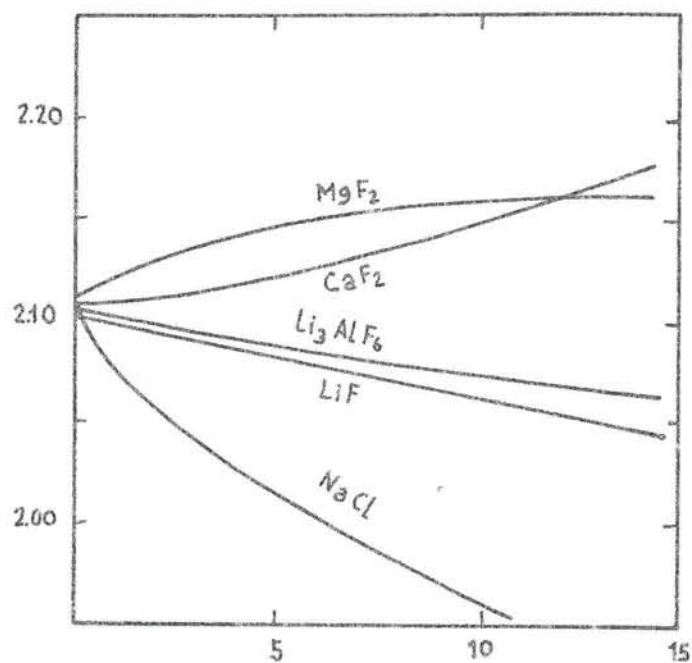


Fig. 26

Como se aprecia en la fig. 27, la densidad del sistema NaF- $\text{AlF}_3$  es máxima para composiciones próximas a la criolita, disminuyendo sensiblemente a medida que aumenta el contenido en  $\text{AlF}_3$  del electrolito (63).

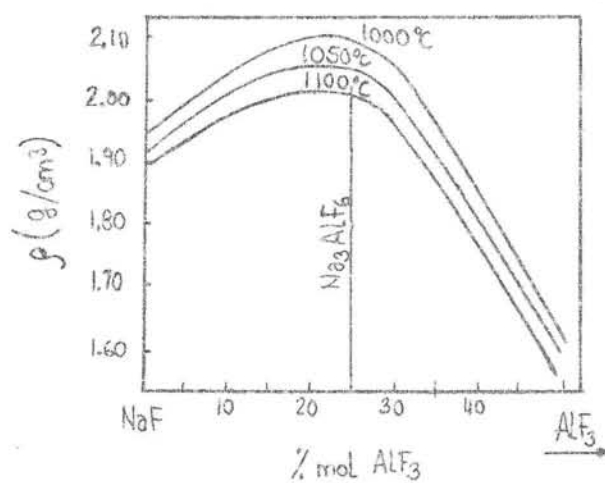


Fig. 27

De la misma forma, en la figura 28 se observa que la adición de alúmina al sistema disminuye la densidad, a pesar de la alta densidad de la alúmina ( $3,99 \text{ g/cm}^3$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Este comportamiento se debe probablemente a la formación de iones complejos de gran volumen que contengan Aluminio, Oxígeno y Flúor. (10)(64)

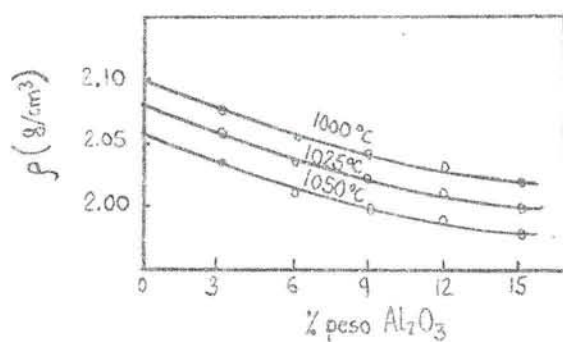


Fig. 28

Si bien el efecto de la temperatura sobre la densidad queda patente en las fig. 27 y 28, en la fig. 29 hemos representado una gráfica que permite corregir las densidades obtenidas a  $1000^\circ\text{C}$  a la temperatura deseada.

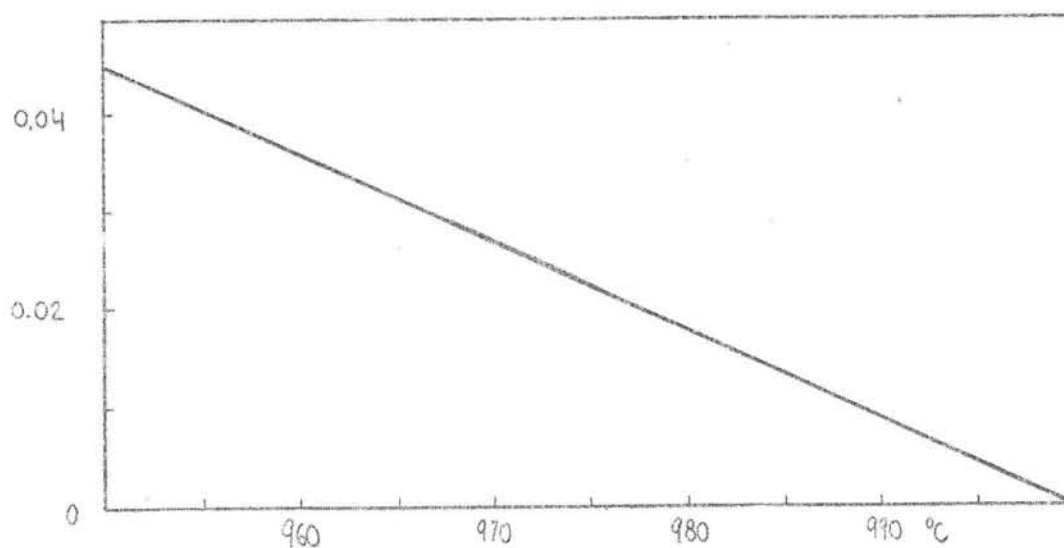


Fig. 29



c) Viscosidad

La viscosidad es uno de los parámetros que gobierna la hidrodinámica del proceso, afectando a:

- La circulación del electrolito
- La sedimentación de las partículas de alúmina
- Transporte del aluminio disuelto y de las partículas de carbón
- Desprendimiento de gases.

El aumento de la viscosidad disminuye la difusión y el transporte de aluminio hacia el ánodo, lo que debería traducirse en un aumento del rendimiento de corriente. Sin embargo, éste no es el caso general, ya que el fluoruro de aluminio, por ejemplo, disminuye la viscosidad y mejora el rendimiento de corriente a temperatura constante. Esta aparente contradicción puede explicarse considerando la existencia de otras propiedades químico-físicas y factores de diseño y operación que tienen mayor incidencia sobre el rendimiento de corriente que la viscosidad.

Los datos de que se dispone acerca de la influencia de distintos aditivos en la viscosidad del electrolito son escasos y dispersos. De entre ellos, los que ofrecen mayor garantía son los obtenidos por TORKLEP y OYE en un viscosímetro computarizado. La fig. 30 es un claro ejemplo de lo que hemos citado. Como puede apreciarse, los valores dados por los investigadores antes citados son sustancialmente inferiores a los publicados previamente. En cualquier caso, cuando el contenido en alúmina es pequeño no se detecta un aumento sensible de la viscosidad; lo que sí ocurre para concentraciones superiores al 5%. Esta tendencia puede deberse a cambios estructurales del sistema. - (65).

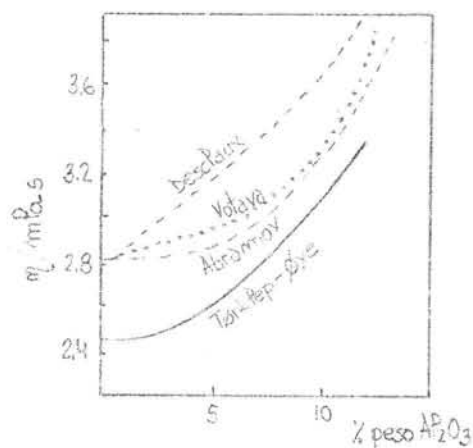


Fig. 30

En la fig. 31 se ha representado el sistema  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ , estudiado a distintas temperaturas, para poner de manifiesto el efecto de la misma en la viscosidad. La forma de las curvas, que presentan un máximo en el entorno del 25% mol de  $\text{AlF}_3$ , puede explicarse considerando la formación de iones complejos como el  $\text{AlF}_6^{3-}$  para concentraciones próximas a la citada. Dado que el máximo se produce para concentraciones de  $\text{AlF}_3$  ligeramente inferiores a la estequiométrica de la criolita, puede estimarse que se produce un cierto grado de disociación, que varía con la temperatura.

El estudio del sistema  $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  por los mismos investigadores citados anteriormente revela que la viscosidad aumenta rápidamente al incrementar el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del electrolito, siendo mayor el aumento para composiciones básicas (relación criolitaria en moles 3) que para composiciones ácidas.

Como ya citamos anteriormente, los cambios observados en la viscosidad están probablemente relacionados con cambios estructurales. Entre los modelos propuestos es difícil hacer una elección, pero cabe esperar que para contenidos bajos en  $\text{AlF}_3$  y bajos contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las especies dominantes sean del tipo  $\text{Al}-\text{O}-\text{F}$ ,

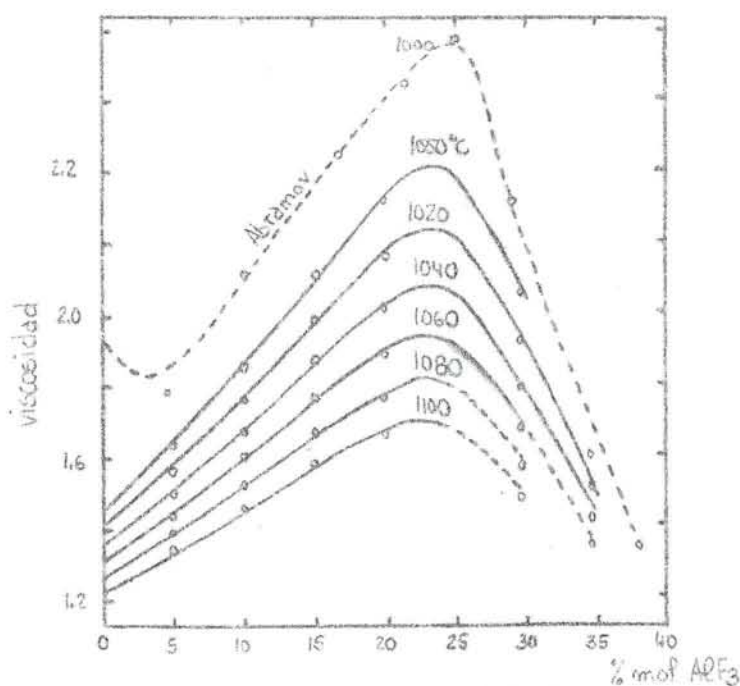


Fig. 31

mientras que para altas concentraciones de alúmina, sean dos o más los átomos de oxígeno combinados. Para concentraciones elevadas de AlF<sub>3</sub> (composiciones ácidas) los iones serían del tipo Al-O-F en todo el rango de concentraciones de alúmina. En cualquier caso esto supondría que la viscosidad de las especies Al-O-F sería inferior a los de las especies con más de un átomo de oxígeno. (Fig. 32)

Finalmente, en la figura 33 se ha representado la influencia de diversos aditivos en la viscosidad. Destaca el aumento experimentado en la viscosidad al añadir CaF<sub>2</sub>. Este efecto, tal y como lo explican HERTZBERG, T. y colaboradores, se debe a la adición de cationes Ca<sup>++</sup> y a la aparente disminución de la relación  $\frac{\text{AlF}_3}{\text{AlF}_3 + \text{NaF}}$  por efecto de los iones F<sup>-</sup> del fluoruro de calcio (10) (66)

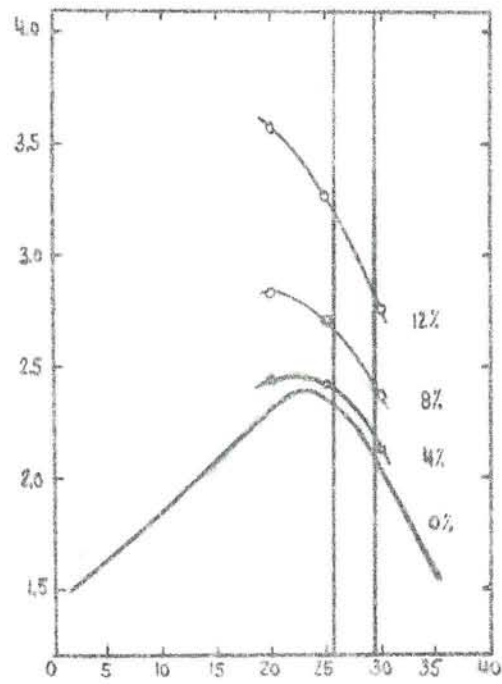


Fig. 32

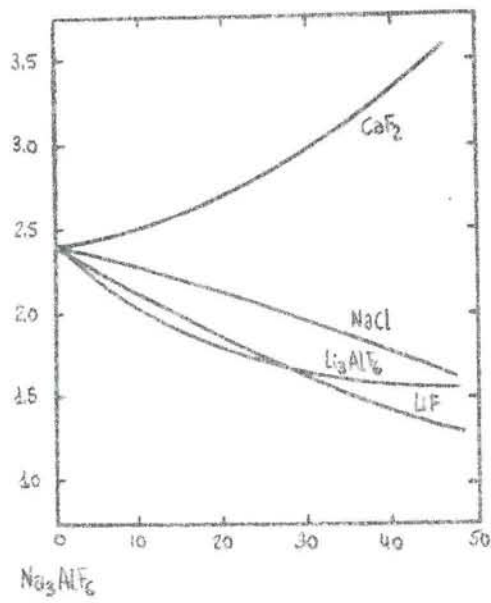


Fig. 33

d) Conductividad eléctrica

Es deseable que la conductividad del electrolito sea máxima, para minimizar las pérdidas óhmicas.

Aún cuando para cada diseño de cuba sea necesaria una determinada generación de calor, que fundamentalmente tiene lugar en el electrolito y viene determinada por la resistividad - del mismo, la disminución de aquélla, permitirá aportar la - potencia perdida aumentando la distancia interpolar o la den - sidad de corriente, lo cual tiene efectos favorables sobre - la productividad de la cuba.

La mejor ecuación para calcular conductividades es la si - guiente (67):

$$\begin{aligned} \log K = & 0,016 + 0,4276 \cdot 10^{-3} (t \text{ } ^\circ\text{C}) - 0,519 \cdot 10^{-2} (\% \text{ AlF}_3) + \\ & + 0,139 \cdot 10^{-3} (\text{AlF}_3)^2 - 0,992 \cdot 10^{-3} (\% \text{ CaF}_2) - \\ & - 0,909 \cdot 10^{-2} (\% \text{ Al}_2\text{O}_3) + 0,104 \cdot 10^{-3} (\% \text{ CaF}_2) (\% \text{ AlF}_3) \\ & + 0,101 \cdot 10^{-2} (\% \text{ Li}_3\text{AlF}_6) \end{aligned}$$

Tal y como puede apreciarse en la ecuación y en la figura 34, los únicos aditivos que tienen un efecto favorable sobre la conductividad son el fluoruro de litio, fluoruro de sodio y cloruro sódico (32).

La conductividad eléctrica del electrolito industrial es inferior a la calculada mediante la ecuación anterior, debido a la presencia de impurezas, como las partículas de carbón. Estas - actúan como aislantes, disminuyendo la sección efectiva y au - mentando por tanto la caída óhmica. Este comportamiento se debe a la existencia de una diferencia de potencial en la inter-

fase electrolito-partícula de carbón que favorece el paso de la corriente a través del mismo, en lugar de a través de la partícula de carbón. No entramos en los mecanismos de formación de carbonilla, convenientemente estudiados por GRJOTHEIM y colaboradores (68). En el cuadro XX se representa la pérdida de conductividad por efecto del contenido en carbono del electrolito, según VETYUKOV y colaboradores (10)(69).

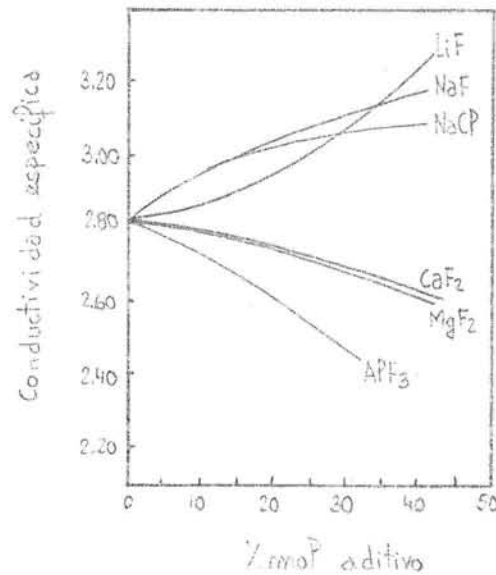


Fig. 34

## CUADRO XX

## INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CARBON DEL ELECTROLITO EN LA CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA.

Contenido carbón (%)	Conductividad (s.cm <sup>-1</sup> )	Disminución experimental (%)	Disminución teórica (%)	$\frac{\Delta\chi_{exp.}}{\Delta\chi_{teor.}}$
0	2.05	-	-	-
0.04	-	-	0.07	-
0.55	1.92	6.4	4.1	1.6
1.15	1.77	13.6	6.7	2.0
2.05	1.68	18.0	9.6	1.8
2.96	1.51	26.4	12.6	2.1
4.90	1.32	35.7	17.8	2.0

La presencia de alúmina no disuelta y de carburo de aluminio contribuye también a la disminución de la conductividad eléctrica; al igual que la temperatura, cuyo efecto, puesto de manifiesto en la fig. 35, es importante (62).

Otro factor que contribuye al aumento de la resistividad del electrolito son las burbujas de gas generadas en el ánodo. Según los estudios de DELARVE y TOBIAS (70), la conductividad efectiva viene dada por la expresión:

$$K_e = K (1 - \xi)^{1.5}$$

siendo K la conductividad calculada mediante la ecuación dada anteriormente.

Un valor típico de  $\xi$  es 0.027, lo que supone un decremento de la conductividad del 4% (46).

FACTOR PARA CONVERTIR LA CONDUCTIVIDAD  
ELECTRICA DE MEZCLAS DE CRIOLITA A 1000°C  
A OTRA TEMPERATURA

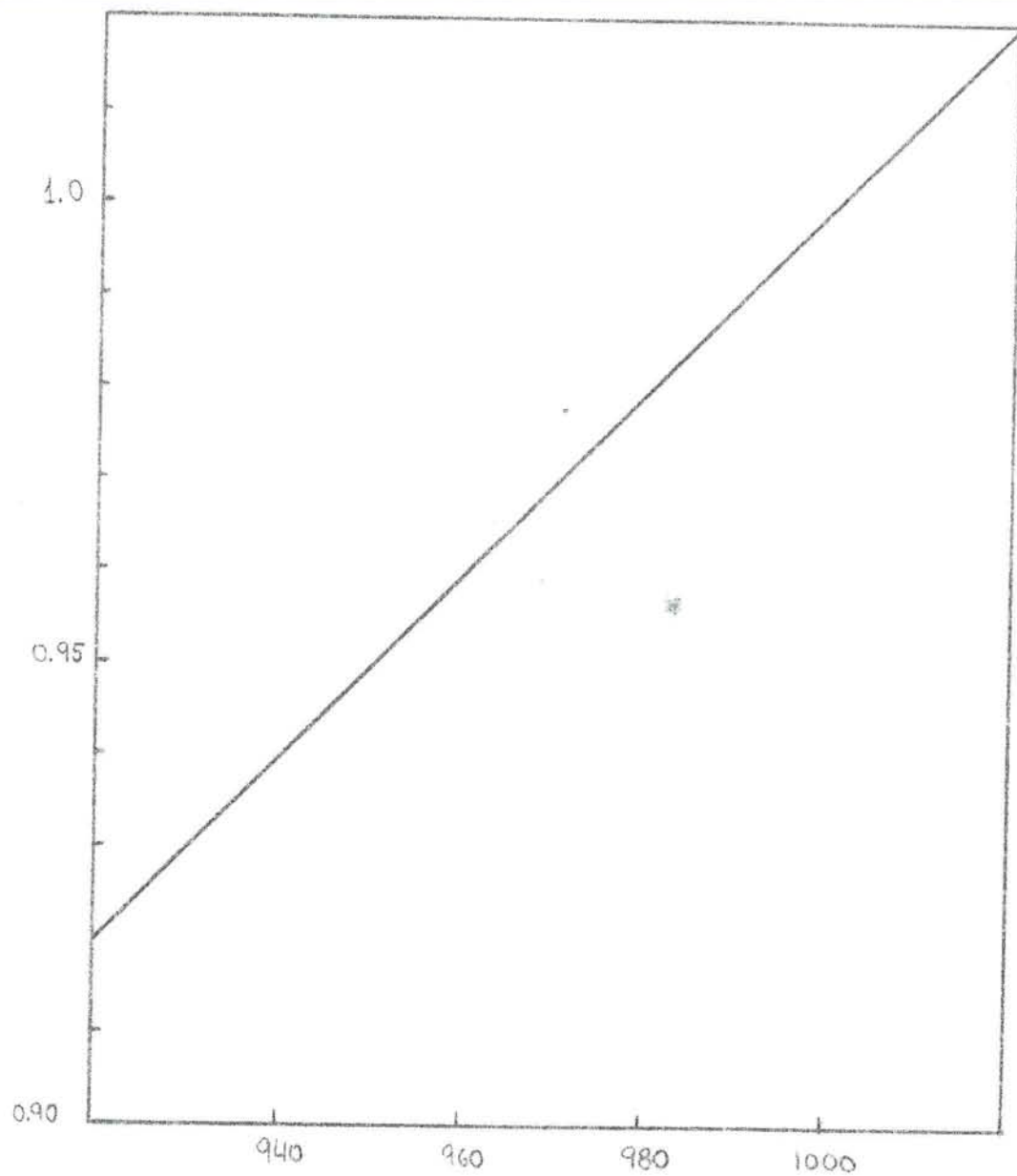


FIG. 35



En toda la exposición realizada no hemos considerado la influencia que tiene sobre la conductividad la presencia de aluminio metálico, que como se sabe se disuelve en el electrolito. Diversos investigadores, entre ellos ANTIPIN; BORISO GLEBSKII y Co. (10), han encontrado que la conductividad eléctrica aumenta cuando el electrolito se pone en contacto con el metal. Se han propuesto diversas explicaciones, entre las que se pueden citar: disminución de la resistencia en la interfase electrodo/electrolito, conducción electrónica, etc.

#### e) Propiedades superficiales

Las propiedades superficiales del electrolito afectan a varios aspectos del proceso de electrolisis.

La tensión superficial en la interfase electrolito-carbón determina la penetración del electrolito en los poros del revestimiento catódico, así como la separación de las partículas de carbono del baño.

La tensión superficial en la interfase electrolito-metal tiene influencia en la velocidad de disolución del aluminio metálico en el electrolito, condicionando por tanto el rendimiento de corriente.

El mojado del ánodo por el electrolito viene determinado por la tensión superficial en las tres fases: gas/sólido/líquido, siendo un factor importante en el comienzo de la polarización anódica o "embalaje".

La tensión superficial en la interfase electrolito-metal, que viene dada por la diferencia en los valores de la tensión superficial de los correspondientes líquidos, controla la estabilidad de

$$\gamma_{E/Al} = \gamma_E - \gamma_{Al}$$

la interfase baño/metal. Para disminuir la velocidad de transporte del metal a través de la misma, se desea que el valor de  $\gamma_{E/Al}$  sea elevado. Disminuyendo esta velocidad aumenta el rendimiento de corriente. En la fig. 36 se aprecia la influencia de distintos aditivos en  $\gamma_{E/Al}$ . Destaca el efecto favorable del  $MgF_2$  y  $CaF_2$  - (61)

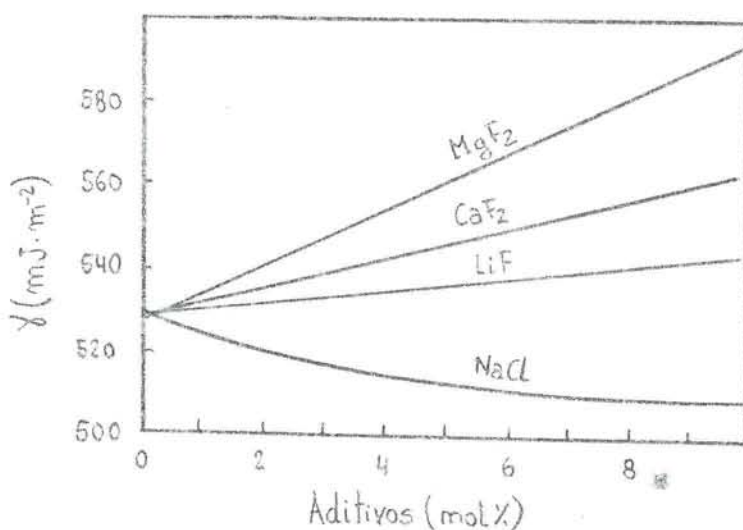


Fig. 36

En la fig. 37 puede observarse la variación de la tensión en la interfase electrolito/metal en función de la relación criolitaria. Las distintas curvas corresponden a trabajos de diferentes investigadores. Puede comprobarse que hay bastante buen acuerdo entre las curvas III y I, especialmente en la zona de alto contenido en  $AlF_3$ . La diferencia entre la curva III, obtenida por DEWING y DESCLAUX (71), y la curva I, de BELYAEV (10), puede deberse a que los primeros trabajaron con electrolitos saturados en alúmina.

La fuerte variación de  $\gamma_{E/Al}$  con la concentración de  $AlF_3$  puede explicarse a través de la adsorción en la interfase de una substancia superficialmente activa, como el sodio resultante de la reacción:



En general, la actividad superficial de los cationes aumenta con la disminución del potencial iónico, tal y como lo pusieron de manifiesto GERASIMOV y BELYAEV (10).

La existencia de una tensión interfases importante y la consecución de una superficie de metal sometida a oscilaciones pequeñas favorece la formación de una película de alúmina en la citada interfase, lo que a su vez dificulta la disolución del aluminio en el electrolito, mejorando el rendimiento de corriente. Este efecto, puesto de manifiesto por THONSTAD (72) en el laboratorio fue constatado a escala industrial (73).

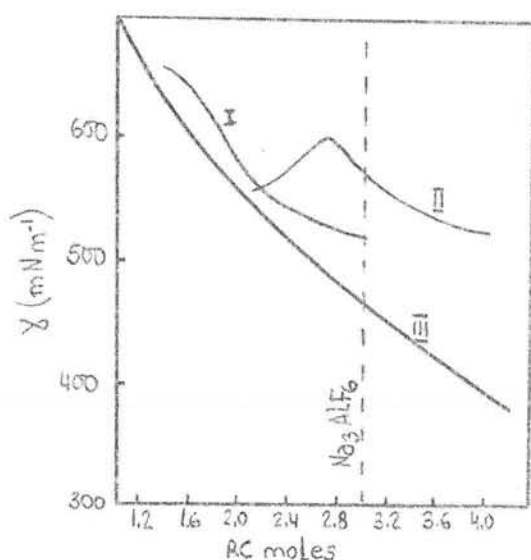


Fig. 37

El mojado de un sólido por un líquido puede expresarse por el ángulo de contacto  $\theta$ . Un sólido que esté mojado totalmente por el líquido tendrá un ángulo  $\theta$  nulo, mientras que si está parcialmente mojado el ángulo  $\theta$  tendrá un valor determinado.

En la fig. 38 a) se representa el caso de una partícula mal mojada por el electrolito, mientras que el caso b) es el de una partícula bien mojada.

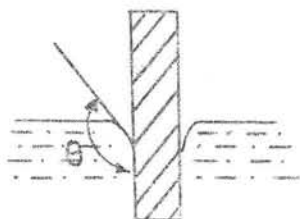


Fig. 38 a)

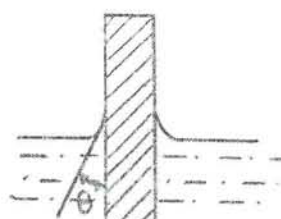
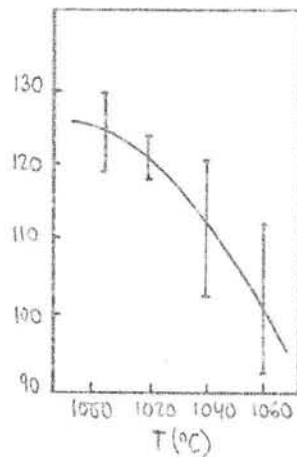


Fig. 38 b)

Si el ángulo  $\theta$  es mayor de  $90^\circ$ , la partícula sólida flota. Por tanto, para conseguir una buena separación de la carbonilla formada en la cuba se desea que el ángulo  $\theta$  sea en cualquier caso superior a  $90^\circ$ .

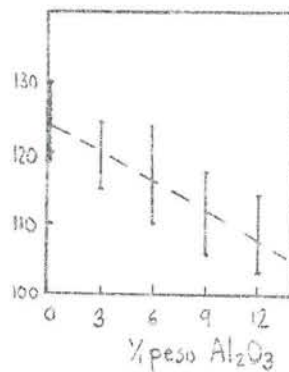
El ángulo de contacto no depende únicamente de la composición - de las fases líquida y gaseosa y de la temperatura, sino también de las propiedades, principalmente estructura del carbón.

En las fig. 39, 40 y 41 se ponen de manifiesto el efecto de la - temperatura, concentración de alúmina y relación criolitaria en el ángulo de contacto. El aumento de la temperatura y de la concentración de alúmina disminuyen  $\theta$ , mientras que el aumento del contenido en  $\text{AlF}_3$  lo incrementa.



Efecto de la temperatura en el ángulo de contacto electrolito/carbón amorfo según MATIASOVSKY(10)

Fig. 39



Efecto de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el ángulo de contacto electrolito/carbón amorfo a  $1000^\circ\text{C}$  según MATIASOVSKY (10)

Fig. 40

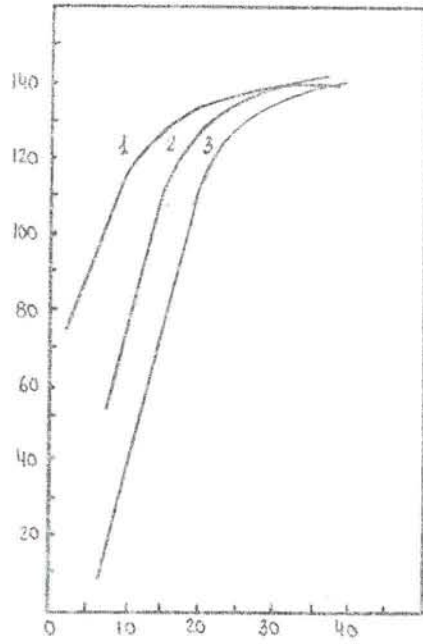


Fig. 41

El efecto de las adiciones simultáneas de  $MgF_2$  y  $CaF_2$  queda patente en la fig. 42. Como se ve, el fluoruro de magnesio ejerce un efecto más marcado que el  $CaF_2$ . Ambos aditivos favorecen, - por tanto, la flotación de la carbonilla presente en el electro<sub>l</sub>ito de la cuba.

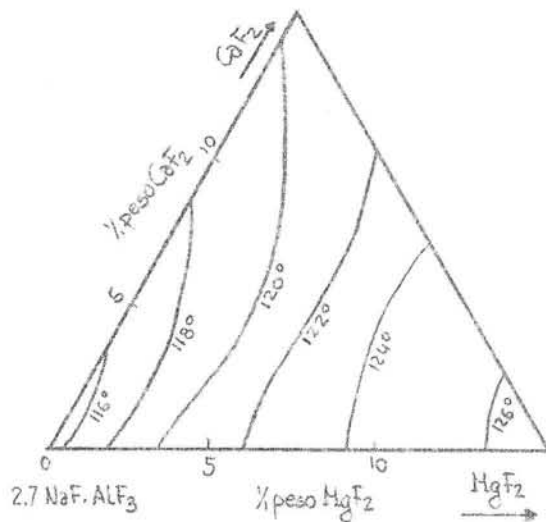


Fig. 42

### II.1.2.3. Disolución de la alúmina

Al ser la electrolisis de la alúmina un proceso continuo, para mantener una concentración óptima y constante de ésta en el electrolito, se precisaría introducir dicha materia prima en la cuba al mismo ritmo que se consume. Sin embargo, todavía no se dispone de la tecnología necesaria para ello, aunque se está muy cerca, - pues existen cubas en operación en las que se introduce alúmina - en lugares predeterminados, con una frecuencia próxima al minuto, de forma automática.

En las cubas convencionales de tecnología Söderberg o Precocidas, el picado y carga de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se realiza de forma discontinua, con intervalos de varias horas entre dos sucesivos. Por tanto, la cantidad que se ha de introducir en cada uno es muy superior a si se realizara el citado picado continuo. De la alúmina introducida - parte se disuelve en el electrolito y parte se deposita sobre el talud y el cátodo o crisol de la cuba, desde donde se redisuelve progresivamente. Para minimizar la cantidad de alúmina disuelta - se requiere un volumen mínimo de electrolito, así como un cierto grado de sobrecalentamiento del mismo, que se cifra en el entorno de los  $15^\circ\text{C}$ . Obviamente, el empleo de electrolitos que favorezcan la disolución: bajo contenido en aditivos, y la existencia de una circulación de baño y metal cuantitativamente importantes, favorecen igualmente el proceso de disolución. Sin embargo, estas dos - últimas condiciones, que son favorables para el proceso citado, conllevan desventajas importantes de cara al rendimiento de corriente, por lo que se habrá de buscar una solución de compromiso.

La solubilidad de la alúmina, entendiendo por tal la cantidad máxima de ésta que puede disolverse en el electrolito, es independiente del tipo de alúmina. La solubilidad está determinada por las propiedades soluto/disolvente. Los diagramas de fase represen

tados en el apartado II.1.2.2. permiten calcular el límite de solubilidad en función de la composición del electrolito y de la temperatura del mismo.

La velocidad de disolución de la alúmina está influenciada por parámetros tales como: las características físicas de la alúmina utilizada, la concentración de alúmina disuelta en el electrolito, la temperatura y grado de agitación del mismo, etc. Este cúmulo de factores dificultan el estudio del mecanismo de disolución y contribuyen a la obtención de resultados experimentales que son difícilmente comparables entre sí. De ahí que a pesar de ser muchos los trabajos dedicados al tema siguen sin resolverse cuestiones fundamentales.

Por otra parte, en la mayoría de los estudios de velocidad de disolución se han utilizado métodos experimentales poco elaborados, tal como la técnica de observación visual. La falta de una sistemática universalmente aceptada para caracterizar una alúmina ha contribuido también de manera notable a la insuficiente definición del producto objeto de estudio. Con esto queremos significar que los estudios deben continuar, incorporando técnicas más sofisticadas, como la medida in situ de la concentración de oxígeno por voltametría.

Los trabajos de GERLACH (74) y THONSTAD (75) ponen de manifiesto que la variedad cristalográfica  $\gamma$  disuelve antes que la  $\alpha$ , si el electrolito está bien agitado. En ambos casos el tiempo de disolución total es de sólo segundos.

WINKAUS (76) señala que la velocidad de disolución es función del grado de calcinación de la alúmina. Las alúminas poco calcinadas tienden a formar costras, que se disuelven lentamente, mientras que las alúminas bien calcinadas - mayor %  $\alpha$  - tienden a introducirse en la cuba en forma de polvo, disolviendo rápidamente.

JOHNSTON (77) puso de manifiesto que la formación de costra mejora al aumentar la pérdida al fuego de la alúmina, atribuyéndose dicho comportamiento al menor contenido en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , confirmando el postulado de LESS (78) de que la formación de costra se debe a la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  de alúmina. Por otra parte el aumento del contenido en finos ( $\leq$  -325 mallas) hasta el 30% no parece afectar ni a la disolución ni a la formación de costra. El citado investigador observó que la velocidad de disolución de alúminas con poca tendencia a la formación de costra era superior a las que forman buena costra. Una vez formada la costra, la velocidad de disolución es similar, indicando que prácticamente su comportamiento es independiente del material de partida.

JOHNSTON y RICHARDS (79) estudiaron la correlación entre las características de la alúmina y el tipo de costra formada. A medida que aumenta la densidad de la costra observaron el aumento de dureza de la misma, así como el aumento de la conductividad térmica. A su vez, la densidad de la costra aumenta con el contenido en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  del producto de partida. La velocidad de disolución de la costra es inferior a la de la alúmina en polvo, probablemente debido a que para disolver la costra se requiere la difusión del baño saturado en alúmina a través de la interfase - - electrolito - costra.

Han sido numerosos los trabajos dedicados al estudio de la influencia de la concentración de alúmina en el electrolito en la velocidad de disolución. En general, puede decirse que la citada velocidad disminuye al aumentar la concentración de óxido disuelto en el electrolito, hasta un 10%. Hay sin embargo quien ha encontrado comportamientos diferentes, como LATREILLE (81), que para concentraciones de alúmina disuelta superiores al 6% observó un aumento de la velocidad de disolución.



Los estudios de SHURYGIN (10), WINKHAUS (76) y PHAN XUAN y co. (82) indican que la velocidad de disolución disminuye progresivamente al aumentar la concentración de alúmina disuelta.

WELCH y co. (80) estudiaron la influencia de distintos parámetros en la disolución de la alúmina. Detectaron un aumento del 20% en el tiempo de disolución cuando la concentración de alúmina disuelta en el electrolito pasa del 2 al 3% en peso. El aumento de la concentración de alúmina disuelta hasta el 4% incrementa también el tiempo de disolución de manera similar.

Si bien el calor de disolución de la alúmina en el electrolito no contribuye al balance energético total del proceso, a corto término tiene una indudable influencia en la temperatura de operación de la cuba.

La introducción de la alúmina supone un enfriamiento del sistema, por cuanto que el electrolito ha de suministrar el calor necesario para aumentar la temperatura de la alúmina y el propio del proceso de disolución. Suponiendo equilibrio térmico y despreciando otros efectos, la fig. 43 permite calcular la disminución de temperatura asociada a la introducción de una determinada cantidad de alúmina en un volumen de baño y de aluminio dados. (32)

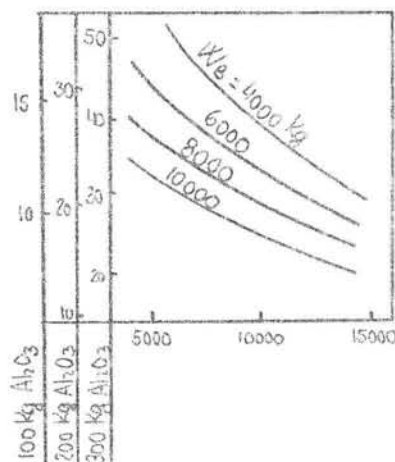


Fig. 43



Los efectos térmicos aquí calculados son máximos, es decir, en la realidad el salto térmico será inferior. Sin embargo, es un hecho la variación de la temperatura entre dos picados de alúmina. Estas oscilaciones de la temperatura de marcha son perjudiciales para el proceso, ya que pueden dar lugar a la formación de depósitos sólidos en el cátodo, si el sobrecalentamiento del electrolito no es suficiente, tal y como fue evidenciado por THONSTAD y co. (83)

En síntesis, y como conclusiones de orden práctico más interesantes, puede decirse que la velocidad de disolución aumenta con la temperatura y grado de agitación del electrolito, y disminuye cuando aumenta la concentración de alúmina en éste y la de aditivos.

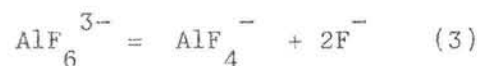
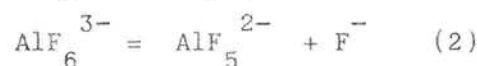
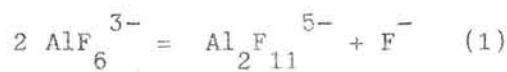
#### II.1.2.4. Consideraciones estructurales

La consideración de la estructura iónica del medio presenta interés de cara al estudio de las propiedades químico-físicas del mismo y de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el proceso.

La criolita y alúmina fundidas constituyen una mezcla compleja de varios tipos de iones, que van desde cationes alcalinos simples hasta iones complejos del tipo oxifluoroaluminato. Mientras que la estructura de la criolita fundida puede considerarse suficientemente estudiada, no se puede decir lo mismo de las mezclas criolita-alúmina, en las que la naturaleza de los iones complejos formados no está suficientemente demostrada (10).

PIONTELLI (10), basándose en estudios de rayos X sobre la criolita propuso la existencia de iones  $\text{AlF}_4^-$ . HOWARD (84) descubrió la existencia del compuesto  $\text{NaAlF}_4$  en el vapor de mezclas  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ .

GRJOTHEIM (85) propuso distintos mecanismos de disociación del ión  $\text{AlF}_6^{3-}$ , a saber:



Mediante la aplicación de la ecuación de SCHRÖDER VAN LAAR a lo largo de la curva de liquidus de la criolita, encontró que el mejor acuerdo entre los valores de temperatura obtenidos experimentalmente y los calculados mediante la citada relación se obtenía con la ecuación (3). Este mismo esquema de disociación fue propuesto por distintos investigadores entre los que señalamos a FRANK Y FOSTER (86) y ROLIN y co. (87)(88).

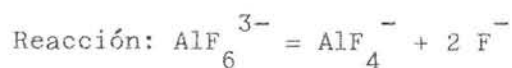
El espectro de la criolita fundida fue estudiado por espectroscopía Raman, observándose claramente el correspondiente al  $\text{AlF}_4^-$ , no así el del  $\text{AlF}_3$ . GILBERT y co (89), extrapolando los resultados obtenidos a menor temperatura y otras composiciones, indican que el grado de disociación del ión  $\text{AlF}_6^{3-}$  a 1015°C es del 25%.

Si bien la espectroscopía Raman es un método complementario de indudable valor, hay que señalar que los métodos termodinámicos y físico-químicos han suministrado datos de gran interés. Esto a pesar de que algunos investigadores, como DEWING (90), cuestionan la validez de la suposición de comportamiento ideal de la mezcla iónica  $\text{F}^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ; considerando más oportuno su tratamiento como solución regular. Sin embargo, no ha de olvidarse que los valores de actividades obtenidos por ROLIN (52), a partir del modelo de disolución ideal, concuerdan bien con los obtenidos por DEWING.

En el cuadro XXI puede observarse el grado de disociación de la reacción  $\text{AlF}_6^{3-} = \text{AlF}_4^- + 2 \text{F}^-$  según distintos investigadores.

CUADRO XXI

GRADO DE DISOCIACION,  $\alpha$ , EN CRIOLITA FUNDIDA



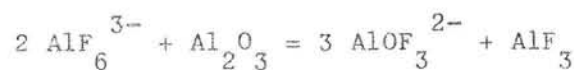
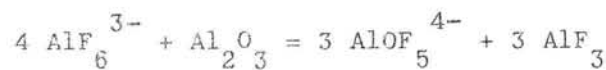
Autores	Método	T/K	
Grjotheim	Crioscopía	1281	0.3
Brynstad, y col.	Crioscopía	1281	0.23
Rolin	Crioscopía	1280	0.44
Frank y Foster	Densidad	1273	0.35
Rolin y Bernard	Crioscopía	1280	0.204
Vetyukov	Densidad	1273	0.25
Rolin and Rey	Crioscopía	1280	0.2
Solomons, y col.	Espectroscopía Raman	1303	0.6-0.8
Paučirová, y col.	Densidad	1273	0.30-0.32
Holm	Calorimetría	1284	0.35
Gilbert, y col.	Espectroscopía Raman	1288	0.25

El estudio del diagrama de fase  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  por parte de GRJOTHEIM (85) y HOLM (91), así como de otros investigadores, permitió establecer la ausencia de solubilidad sólida. La elevada solubilidad de la alúmina en la criolita fundida, así como la disminución de la densidad de la mezcla a medida que aumenta la cantidad de alúmina disuelta, a pesar de la elevada densidad de ésta, son indicativos claros de la existencia de una reacción química entre el disolvente y la alúmina. Tal y como puede apreciarse en el cuadro XXII se ha sugerido multitud de iones complejos

## CUADRO XXII

Autores	Método experimental	Iones
Abramov y col.	Viscosidad, densidad	Al <sup>3+</sup>
Rolin	Crioscopia	AlO <sup>+</sup>
Rolin y Bernard	Crioscopia	AlO <sup>+</sup>
Petit y Bourlange	Crioscopia	AlO <sup>+</sup>
Boner	Diagrama de fase, Rayos X	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Rolin	Crioscopia	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Foster y Frank	Actividades	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Foster	Rayos X	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Abramov y col.	Viscosidad, densidad	AlO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
Belyaev y col.	Viscosidad, densidad	AlO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
Rolin y Bernard	Crioscopia	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>4+</sup>
Fréjacques	Postulado	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Boner	Diagrama de fase, Rayos X	AlOF <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Grünert	Electrolisis	AlOF <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Brynestad y col.	Crioscopia	AlOF <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
Brynestad y col.	Crioscopia	AlOF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Grünert	Electrolisis	AlOF <sub>5</sub> <sup>4-</sup>
Førland y col.	Disolución CO <sub>2</sub>	AlOF <sub>5</sub> <sup>4-</sup>
Grjotheim y col.	Crioscopia	AlO <sub>x</sub> <sup>1-x</sup> (x=3,5)
Førland y col.	Disolución CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
Brynestad y col.	Crioscopia	Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> F <sub>x</sub> <sup>4-x</sup>
Sterten	Actividades	Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
Holm	Calorimetría	Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
Kvande	Presión de vapor	Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> F <sub>8</sub> <sup>4-</sup>
Førland	Consideraciones teóricas	Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> F <sub>x</sub> <sup>4-x</sup>
Holm	Calorimetría	Al <sub>2</sub> O <sub>2x</sub> F <sub>2x</sub> <sup>4-2x</sup>
Ratkje	Crioscopia	Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> F <sub>x</sub> <sup>2-x</sup>
Petit y Bourlange	Crioscopia	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Treadwell	Diagrama de fase	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Sterten	Actividades	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ratkje	Crioscopia	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>x</sub> <sup>2-x</sup>
Forland y col.	Disolución CO <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> F <sub>14</sub> <sup>9-</sup>
Holm	Calorimetría	Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> F <sub>(2y-5)</sub> <sup>-</sup>
Brynestad y col.	Crioscopia	Al <sub>x</sub> O <sub>2z</sub> F <sub>y</sub> <sup>(y+2z-3x)-</sup>

HOLM (91), comparando los datos experimentales con los datos disponibles acerca de las entalpías de reacción en el sistema Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, - consideró que, a dilución infinita, las reacciones más probables eran:



En disoluciones más concentradas: 10-20% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los datos experimentales indican que se puede producir la formación de complejos del tipo:



KVANDE (92), basándose en medidas de la presión de vapor, propuso la formación del ión complejo  $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$  para concentraciones de alúmina inferiores al 10% mol. Para concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores, aparentemente es favorable la formación de iones con relación Al/F superior.

RATKJE (93) ha mostrado mediante medidas en el sistema  $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  que el ión predominantemente formado al disolver la alúmina es el  $\text{Al}_2\text{OF}_{2x}^{4-2x}$ , siempre y cuando la relación  $\text{O}^{2-}/\text{Al}^{3+}$  sea menor de 0.2 y la fracción molar de la criolita en fluoruro de sodio sea superior a 0,07

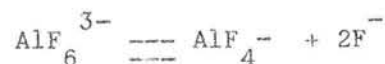
STERTEN (94) a partir de datos de la actividad en mezclas  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  saturadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sugirió la presencia de dos iones complejos a saber:



A modo de síntesis, puede concluirse diciendo que la criolita se disocia totalmente según la reacción:

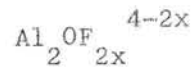


El ión complejo  $\text{AlF}_6^{3-}$  se disocia parcialmente según:

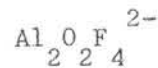


pudiendo considerarse que el grado de disociación  $\alpha$  es 0,3 a la temperatura de fusión real de la criolita: 1282 K

La disolución de la alúmina da lugar a la formación de iones - complejos Al-O-F; entre los propuestos los que parecen tener mayor probabilidad de existencia son los del tipo:

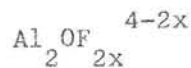


mientras que a elevadas concentraciones de alúmina pueden formar se iones del tipo:



Por tanto los iones presentes en el sistema serán:

ANIONES



CATIONES



II.1.3. Las reacciones electroquímicas

II.1.3.1. Generalidades

Hasta ahora hemos tratado únicamente del sistema químico-físico que constituye el electrolito, sin considerar el paso de corriente eléctrica a través del mismo.

Supongamos ahora que se introducen dos electrodos en el baño-sistema iónico- y que se aplica una diferencia de potencial a través del mismo. El efecto producido sería el representado en la figura 44. Uno de los electrodos estaría cargado negativamente, por acumulación de electrones que no pueden pasar a la disolu-

ción, lo que atraería a los iones cargados positivamente-cationes-, produciéndose entonces el intercambio electrónico en el electrodo. Este proceso constituye la reacción catódica.

Disociación iónica simple del compuesto

HI en un electrolito.

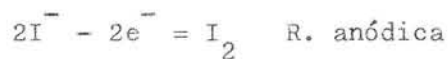
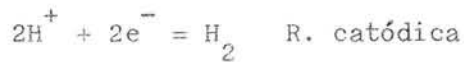
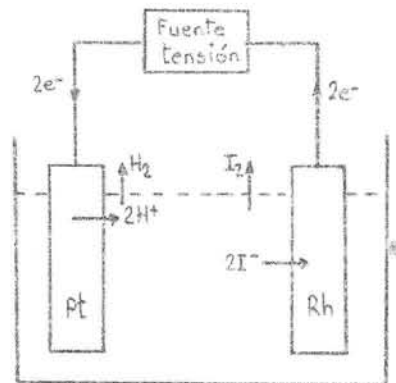


Fig. 44

De manera similar se produciría la reacción anódica, en la cual - el electrodo absorbería electrones de los aniones. El conjunto de ambas reacciones constituye el proceso de electrolisis. Podemos - por tanto afirmar que:

- Las reacciones se producen en los electrodos.
- Mediante las reacciones que se producen en los electrodos se - realiza el paso de corriente, produciéndose una conducción elec- trónica en el circuito exterior y una conducción iónica dentro del electrolito.
- Los iones encargados del transporte de la corriente en la diso- lución pueden no ser los que experimenten la reacción. Por ejem- plo, los cationes sodio son los encargados del transporte de la corriente en la electrolisis de la alúmina y no experimentan -



reacción en el electrodo catódico.

### II.1.3.2. Reacción catódica

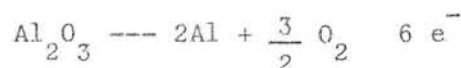
#### Codepósito de sodio

Por simple que pueda parecer, el verdadero mecanismo de la reacción catódica no ha sido aún establecido.

Tal y como se indicó en el apartado II.1.2.4., el aluminio no se encuentra libre, sino formando complejos del tipo Al-O-F cargados negativamente. Por otra parte, el  $\text{Na}^+$  está presente como catión libre, lo que llevó a muchos investigadores a pensar que el producto primario de la reacción catódica era el sodio. Consideraciones termodinámicas han permitido establecer que el producto primario es el aluminio, o que como indica ROLIN se deposita una aleación aluminio-sodio, de muy bajo contenido en sodio.

A tenor de las especies iónicas existentes, la reducción catódica sólo puede efectuarse a partir de los iones  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$  ó  $\text{Al}_2\text{OF}_{2x}^{4-2x}$ , únicos portadores de aluminio.

De acuerdo con la ley de NERNST, las tensiones de descomposición de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del  $\text{Na}_2\text{O}$  se escriben:



$$E_{\text{Al}} = E_{\text{Al}}^0 - \frac{RT}{6F} \ln a \text{Al}_2\text{O}_3$$



$$\text{Siendo: } AE = E_{\text{Na}} - E_{\text{Al}} \quad AE^0 = E_{\text{Na}}^0 - E_{\text{Al}}^0$$

$$AE = AE^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a^3 \text{Na}_2\text{O}}{a \text{Al}_2\text{O}_3}$$

En ausencia de aluminio metálico, y antes por tanto de que se haya establecido una actividad de sodio, puede escribirse la reacción:



apreciándose que AE depende de la relación criolitaria:  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$

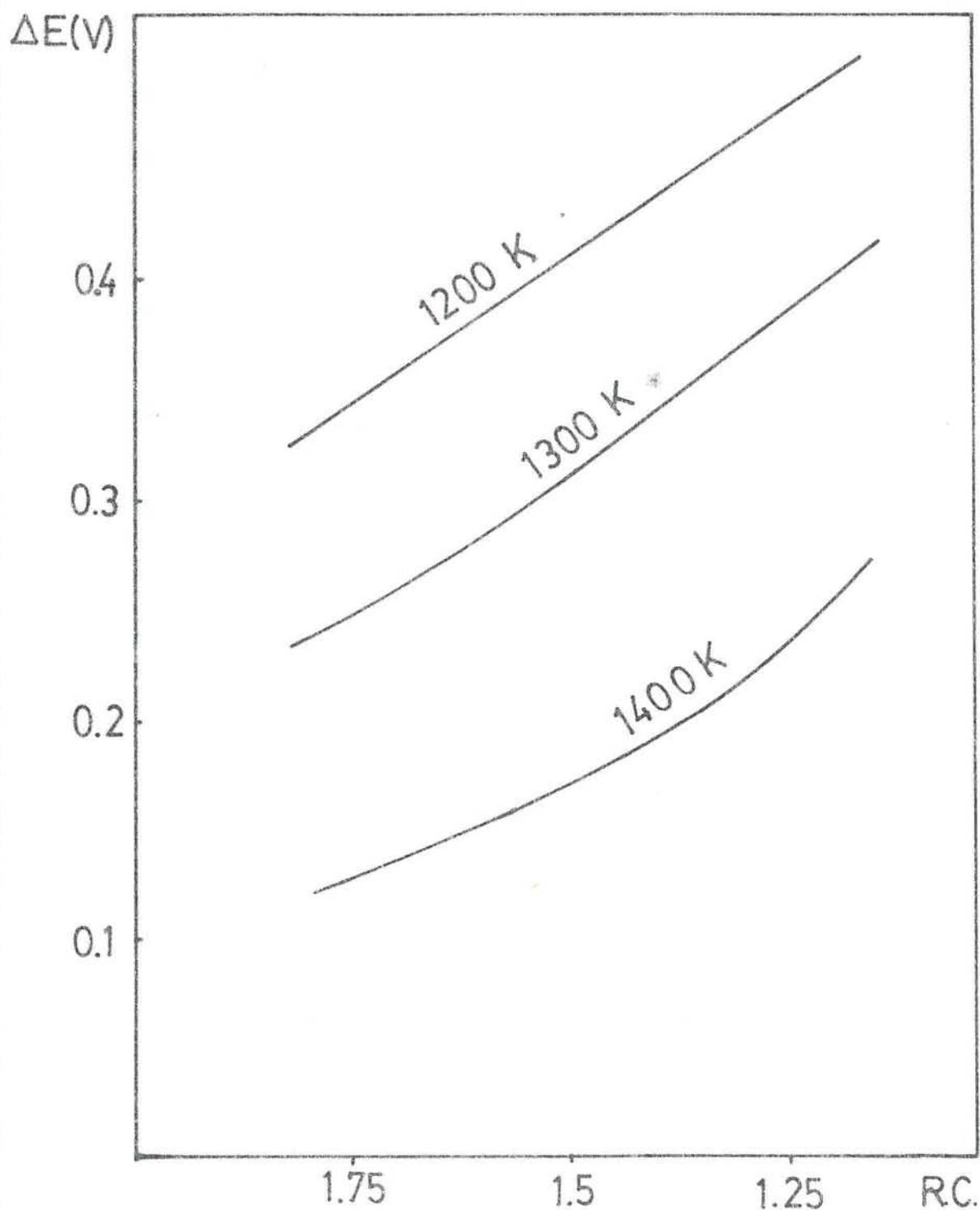
En la fig. 45 hemos representado la variación de AE con la temperatura y la relación criolitaria. Aún cuando se observa que a mayor temperatura y mayor contenido de NaF en el baño, el valor de AE disminuye, éste se mantiene siempre en valores positivos. Es-  
tos resultados indican que en ausencia de Al el depósito prima-  
rio de sodio es altamente improbable, o que para producirse, el  
sobrepotencial de descarga del aluminio habría de ser superior a  
0,3 V

Una vez que se ha producido el depósito primario de aluminio, -  
éste reacciona con el electrolito, formándose sodio según la - -  
reacción:



La formación de sodio continúa hasta alcanzarse una actividad de éste en el aluminio igual a la de equilibrio. Distintos investi-  
gadores determinaron el valor de la citada actividad, publicándo-  
se valores que van desde los 0,10 de FEINLEIB y PORTER (96) has-  
ta los 0,025 de MITCHELL y SAMIS (97). Establecida la actividad  
de equilibrio, el sodio continúa formándose proporcionalmente a  
la cantidad de aluminio depositado. Puede comprobarse que a esta  
liberación simultánea de aluminio y sodio le corresponde una mis  
ma tensión de descarga, en efecto:

$$E_{\text{Na}} = E_{\text{Na}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}}}{a_{\text{Na}}^2 \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



Variación, en función de la composición del baño y para diferentes temperaturas, de la diferencia de tensiones de descomposición del sodio y del aluminio en ausencia de aluminio metal.

FIG. 45

$$E_{Al} = E_{Al}^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_{O_2}^{3/2}}$$

$$AE = E_{Na} - E_{Al} = AE^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Na_2O}^3}{a_{Al_2O_3}} + \frac{RT}{F} \ln a_{Na}$$

expresión a la que se llega considerando que la actividad del aluminio es la unidad.

Para la composición de la criolita y a 1300K :

$$a_{Na} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ (ver figura 46)}$$

Para un 5% de  $Al_2O_3$ , a la misma temperatura:

$$a_{Na_2O} = 8,10^{-2} \text{ (ver figura 47)}$$

Siendo la  $a_{Al_2O_3} = 0,076$ , según el cuadro XXIII

Por tanto:

$$\underline{AE} = -1,086 + 1,38 - 0,29 = \underline{0}$$

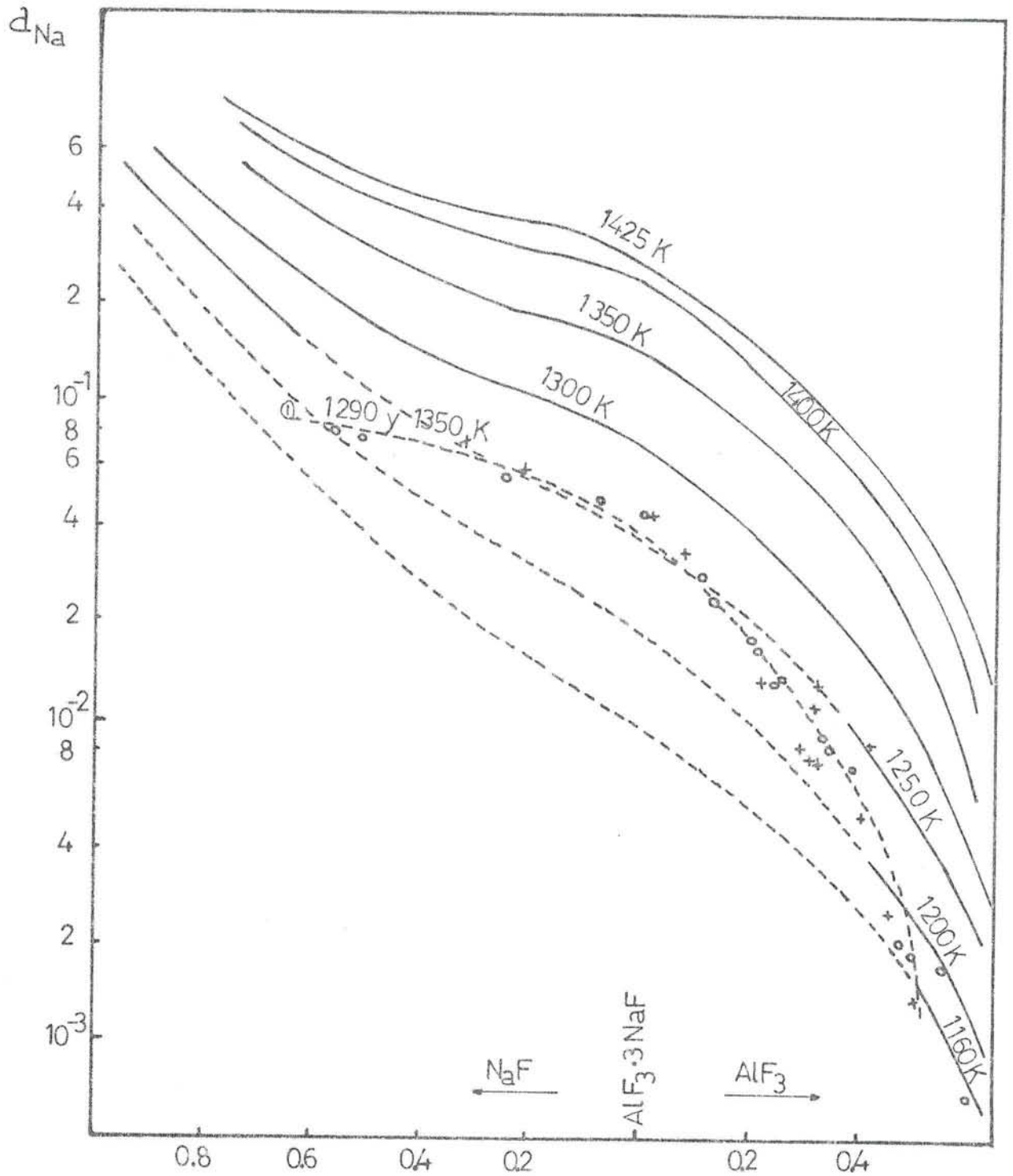
Una vez resuelto el problema de los potenciales de descarga del sodio y del aluminio, debemos entrar a considerar el mecanismo de la reacción catódica.

#### Mecanismo reacción catódica

Dado que el aluminio no se encuentra libre sino formando complejos, han de ser éstos quienes participen en la reacción catódica, globalmente podemos escribir:

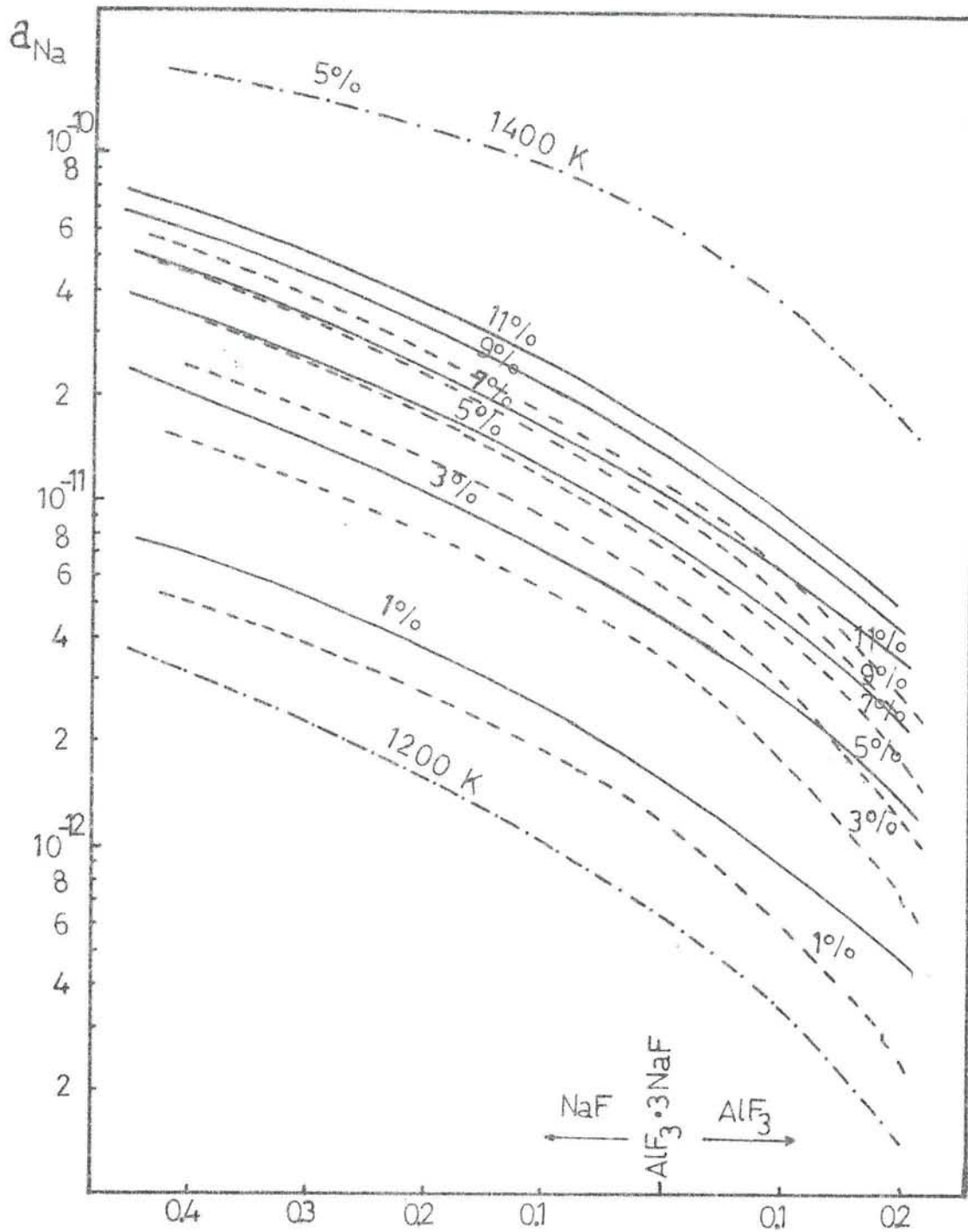


El exceso de iones  $F^-$  desplazará el equilibrio [1] hacia la izquierda, pudiendo escribirse la reacción total como:



Variación, a diferentes temperaturas, de la actividad del sodio en función de la composición del baño (NaF-AlF<sub>3</sub>)

FIG. 46



Curvas de actividad del  $\text{Na}_2\text{O}$  a 1300 K en función de la relación NaF- $\text{AlF}_3$  del baño<sup>2</sup> para diferentes contenidos en alúmina.

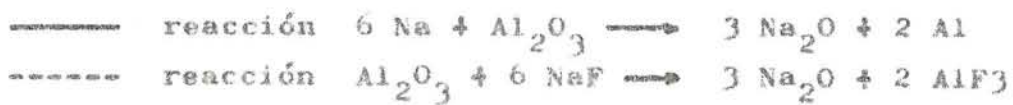
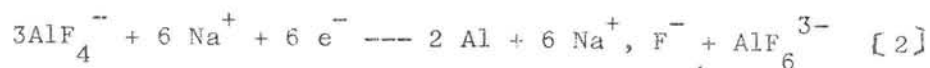
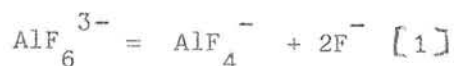


FIG. 47

CUADRO XXIII

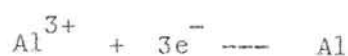
	1	2	3	4	5	6	7	8
( % peso $Al_2O_3$								
( % peso $AlF_6Na_3$	99	98	97	96	95	94	93	92
( x (fracción molar de $Al_2O_3$ )	0,0203	0,0403	0,0598	0,0789	0,0977	0,1161	0,1341	0,1518
( a (estado de referencia líquido)	$8,36,10^{-6}$	$6,54,10^{-5}$	$2,13,10^{-4}$	$4,91,10^{-4}$	$9,32,10^{-4}$	$1,56,10^{-3}$	$2,41,10^{-3}$	$3,50,10^{-3}$
( a (estado de referencia sólido)	$6,88,10^{-4}$	$5,3,10^{-3}$	0,017	0,040	0,076	0,128	0,198	0,288
( $\frac{RT}{6F} \ln a$ ref. líquido (voltios)	-0,213	-0,175	-0,154	-0,139	-0,127	-0,117	-0,110	-0,103
( $\frac{RT}{6F} \ln a$ ref. sólido (voltios)	-0,132	-0,095	-0,074	-0,058	-0,047	-0,037	-0,029	-0,022
( % peso $Al_2O_3$	9	10	11	12,6				
( % peso $AlF_6Na_3$	91	90	89	87,4				
( x (fracción molar de $Al_2O_3$ )	0,1691	0,1861	0,2027	0,2300				
( a (estado de referencia líquido)	$4,83,10^{-3}$	$6,44,10^{-3}$	$8,33,10^{-3}$	$1,22,10^{-2}$				
( a (estado de referencia sólido)	0,446	0,530	0,686	1				
( $\frac{RT}{6F} \ln a$ ref. líquido (voltios)	-0,097	-0,092	-0,087	-0,080				
( $\frac{RT}{6F} \ln a$ ref. sólido (voltios)	-0,015	-0,011	-0,007	0				



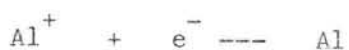
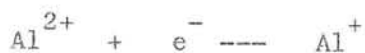
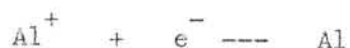
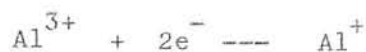
Si en lugar de partir de los iones  $\text{AlF}_6^{3-}$ , lo hiciéramos de los  $\text{AlF}_4^-$  llegaríamos a la misma ecuación global [2]

Han sido muchos los trabajos dedicados al estudio del mecanismo de la reacción catódica, y a pesar del esfuerzo aplicado no se ha llegado a conclusiones definitivas. Las técnicas de estudio utilizadas han sido varias: obtención de curvas I-V; Curvas de polarización; electrodo giratorio, etc.

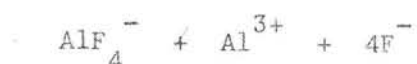
Si bien los cálculos termodinámicos avalan el depósito primario de aluminio, la reacción puede tener lugar en una etapa:



o en varias según:



Estando en todo caso precedidos por la descomposición del ión complejo  $\text{AlF}_4^-$  según:



THONSTAD y ROLSETH (102) estudiaron el sobrepotencial catódico en cubas de laboratorio utilizando técnicas tanto de estado estacionario como transitorias. Concluyen afirmando que el citado sobrepotencial es fundamentalmente de difusión, siendo pequeña la con-



tribución del sobrepotencial de transferencia de carga.

Los mismos autores (103), proponen un modelo de la capa de difusión, determinado a partir de la medida del sobrepotencial a diferentes relaciones criolitarias, en la hipótesis fundada de que aquél está controlado por difusión y causado por la variación de la relación criolitaria en el entorno de la superficie del electrodo. Esta relación se determina a partir de las curvas de las fig. 48 y 49, que dan, respectivamente, la variación del sobrepotencial en función de la densidad de corriente a diferentes relaciones criolitarias, y de la curva de variación del potencial en función de la citada relación.

Así por ejemplo, para una densidad de corriente de  $0,6 \text{ A/cm}^2$  y para la composición criolitaria, el sobrepotencial es de  $0,14 \text{ V}$  (fig. 48), lo que corresponde a una relación criolitaria en la superficie del electrodo próxima a 6 (fig. 49). Conociendo la densidad, concentración de alúmina y grado de disociación del anión  $\text{AlF}_6^{3-}$ , se pueden estimar las concentraciones de los iones  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{Na}^+$ , expresados en moles/cm<sup>3</sup>. De esta forma se presentan los perfiles de concentración de la fig. 50.

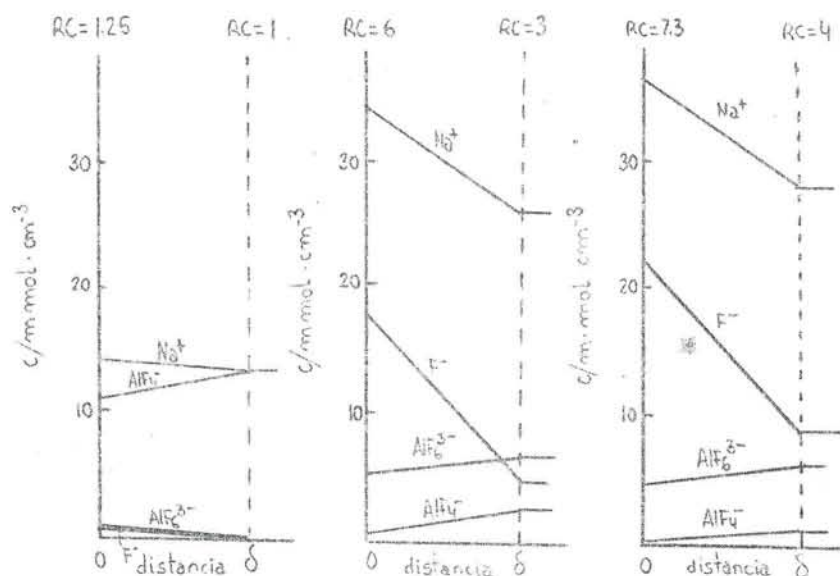


Fig. 50

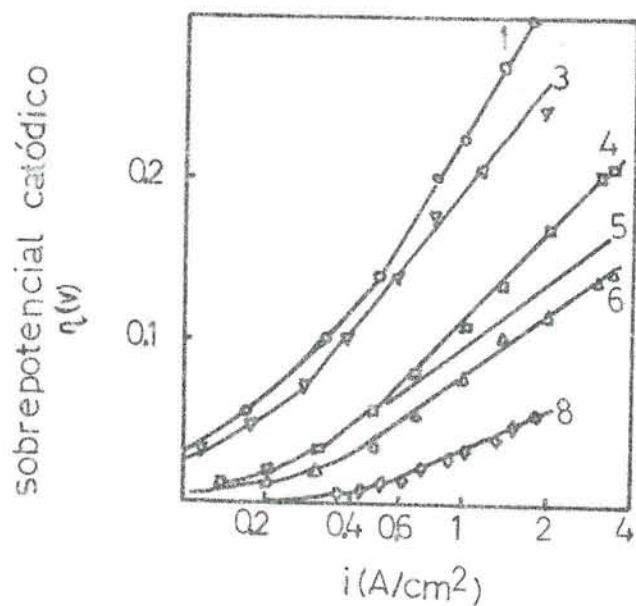
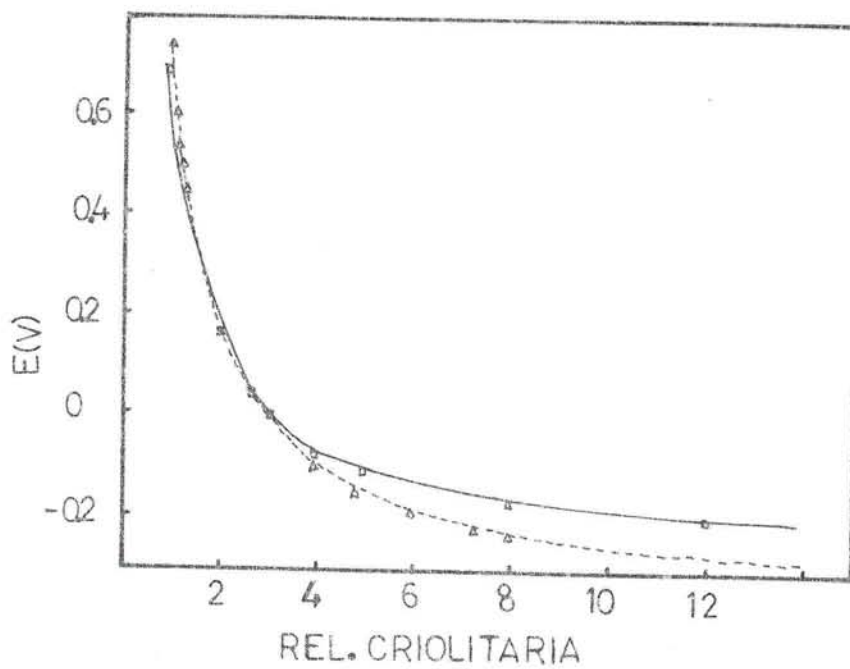


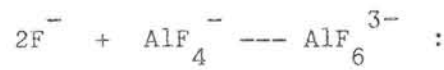
FIG. 48



Potencial del electrodo de aluminio referido a la composición de la criolita en función de la relación criolitaria en electrolitos saturados en alúmina.

FIG. 49

Puede observarse una diferencia importante entre los electrolitos ácidos y básicos. Mientras que en éstos, tanto el  $\text{AlF}_6^{3-}$  como el  $\text{AlF}_4^-$  presentan gradientes negativos hacia el electrodo y el  $\text{F}^-$  presenta un gradiente positivo muy acusado, en los electrolitos ácidos el  $\text{AlF}_6^{3-}$  tiene un gradiente positivo, al igual que el  $\text{F}^-$ , pero su concentración es baja. En estas últimas composiciones, los iones  $\text{F}^-$ , liberados al descargarse los complejos de aluminio, reaccionan con  $\text{AlF}_4^-$  para dar  $\text{AlF}_6^{3-}$ :



El transporte en la capa de difusión se realiza por migración y difusión, presentándose el esquema de la fig. 51.

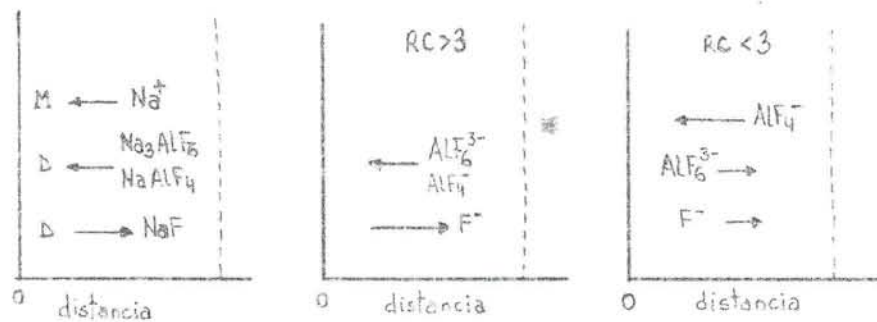
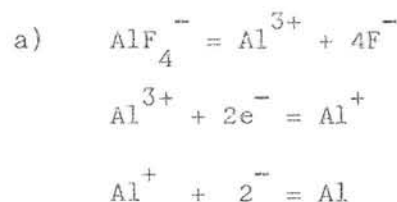
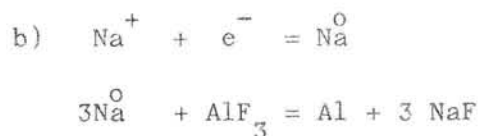


Fig. 51

El acuerdo entre los datos experimentales y los valores calculados es bueno para RC superiores a 3. Los autores señalan diversos factores que pueden dar lugar a la diferencia observada entre unos y otros para  $RC \leq 3$ . Entre éstos se pueden citar: Variaciones en el coeficiente de transferencia de materia K; cambio importante del grado de disociación en electrolitos ácidos; efecto de la alúmina disuelta en el electrolito, etc.

Como conclusión, proponen dos mecanismos posibles de reacción catódica, a saber:





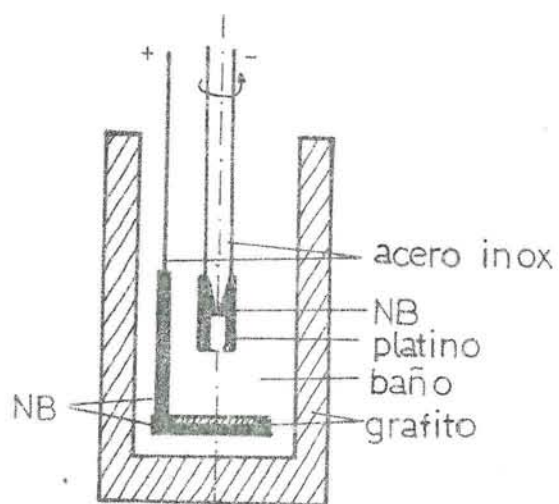
siendo  $\overset{\circ}{\text{Na}}$  un compuesto de sodio intermedio.

DEL CAMPO y co (104) estudiaron el mecanismo de la reacción catódica empleando la técnica del electrodo giratorio. Para ello utilizaron como cátodo un disco de platino sobre el cual se había depositado aluminio, según la técnica descrita por KRONENBERG (105), considerando así la actividad de éste igual a la unidad. El ánodo estaba constituido por un disco de grafito introducido dentro de un receptáculo de nitruro de boro y situado a 2,5 cm. del cátodo, tal y como se muestra en la fig. 52.

Según la teoría desarrollada por LEVICH (160), el empleo de la técnica del electrodo giratorio permite la determinación de los espesores de las capas de difusión de las diferentes especies iónicas presentes en función del coeficiente de difusión del ión considerado, de la velocidad de rotación del electrodo y de la viscosidad cinemática del medio.

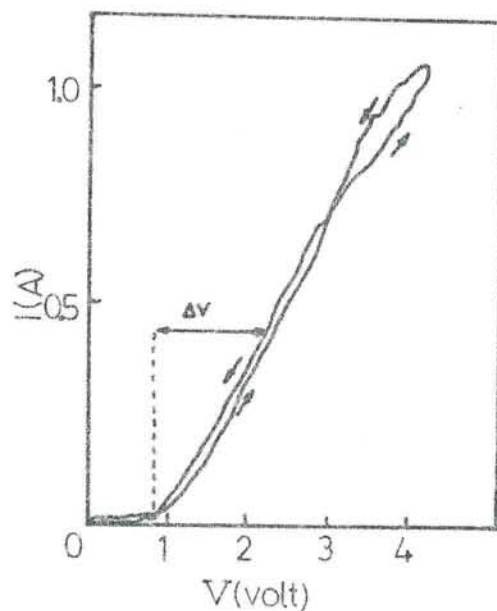
Las ecuaciones correspondientes son de aplicación en un sistema con simetría cilíndrica, por lo que el montaje experimental efectuado respetó la citada simetría en el entorno del cátodo. Debido a ello se evitó el empleo de un electrodo de referencia, circunstancia ésta que no afectó a los resultados, habida cuenta de que la variación de la sobretensión anódica a lo largo del experimento fue muy pequeña, dada la baja densidad de corriente anódica empleada.

El trabajo experimental desarrollado consistió en el trazado de curvas V-I a diferentes velocidades de rotación del electrodo y para una concentración de alúmina en el electrolito y temperatura constantes: 6% y  $1000 \pm 2^\circ\text{C}$ , respectivamente. En la fig. 52 - BIS puede apreciarse una curva I-V típica.



CUBA DE ELECTROLISIS CON  
CATODO GIRATORIO

FIG. 52



CURVA INTENSIDAD - POTENCIAL

FIG.52 bis

Al no haber encontrado, en los barridos efectuados, una intensidad límite, puede afirmarse que la reacción catódica no obedece a un proceso gobernado por la difusión pura. Sin embargo, al haberse detectado, fig. 53, un aumento de la intensidad al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, no puede descartarse en el proceso global el papel jugado por la difusión.

Para diferenciar la parte de la intensidad total debida a la difusión, diversos autores (161)(162) proponen un método que consiste en la representación de las curvas

$$\frac{1}{I} = f \left( \frac{1}{\sqrt{W}} \right)$$

siendo: I = intensidad registrada

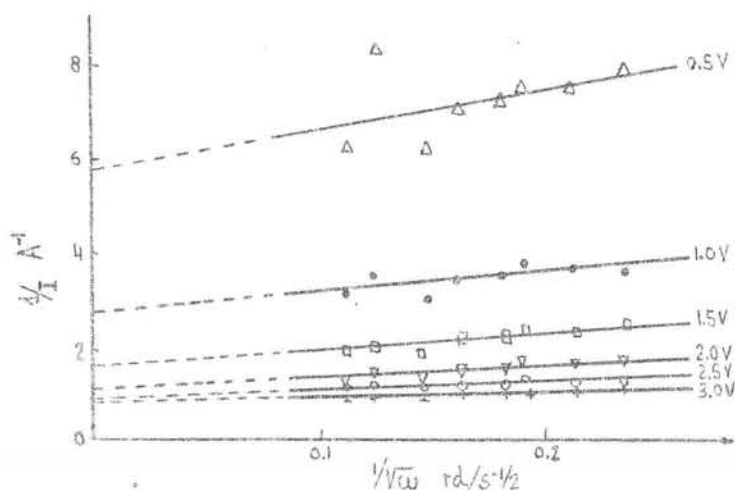
W = velocidad de rotación del electrodo

Trazando dichas curvas en función de  $\Delta V$ , siendo éste último la diferencia entre la tensión de electrolisis y la tensión de descomposición observada, se obtiene una familia de rectas (fig. 53).

La extrapolación de las rectas a velocidad de rotación infinita, intersección con el eje de ordenadas, permite calcular la intensidad de transferencia, siendo entonces la intensidad de difusión:

$$\frac{1}{I_D} = \frac{1}{I} - \frac{1}{I_t}$$

Fig. 53



La representación de la densidad de corriente de difusión en función de la tensión y de la velocidad de rotación da lugar a una familia de rectas que pasan por el origen, siendo la corriente de difusión tanto más importante cuanto mayores son la tensión y la velocidad de rotación, tal y como puede apreciarse en la fig. 54.

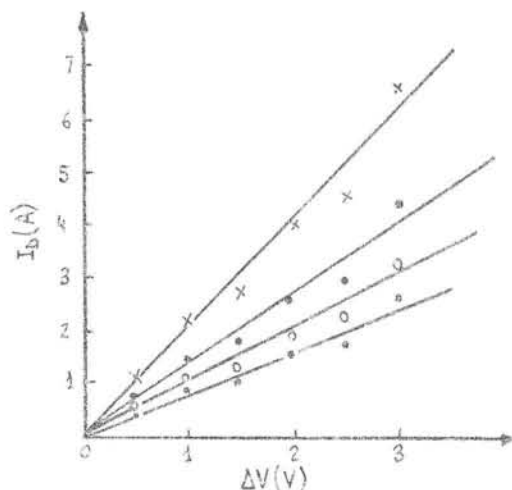
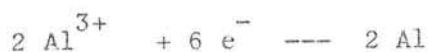
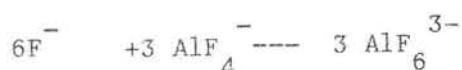


Fig. 54

Para explicar los resultados obtenidos los autores proponen distintos mecanismos de reacción, todos los cuales hacen intervenir, de alguna forma, a los iones  $\text{Na}^+$  en el mecanismo de la reacción catódica. De todos ellos, el único que concuerda con los resultados experimentales es el siguiente:



En este esquema fig. 55, el ión  $\text{AlF}_6^{3-}$  se disocia parcialmente en  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{F}^-$  a la distancia del electrodo. La concentración de  $\text{AlF}_6^{3-}$  a la distancia no es nula, sino que depende de la concentración de iones  $\text{Na}^+$ . Los iones  $\text{Al}^{3+}$  liberados difunden hacia el cátodo, donde se depositan, al tiempo que los iones  $\text{F}^-$

difunden en sentido contrario, reaccionando con  $\text{AlF}_4^-$  a la distancia  $g''$ . Los valores de  $g_{\text{AlF}_6^{3-}}$ ,  $g_{\text{AlF}_4^-}$ ,  $g_{\text{Na}^+}$ ,  $g_{\text{F}^-}$  corresponden a los espesores de las capas de difusión.

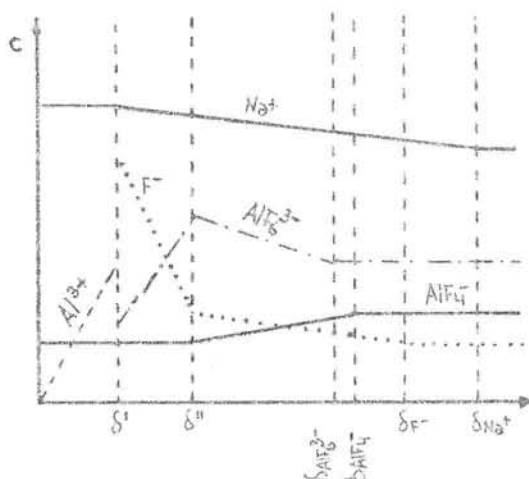


Fig. 55

Con excepción del  $\text{Na}^+$ , todos los iones son transportados por di fu si ón pu ra, según la ecuación:

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{g}$$

Si denominamos con los subíndices 1, 3, 4 y 6 a los términos que se refieren a los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlF}_4^-$  y  $\text{AlF}_6^{3-}$ , respectivamente y  $C'_i$ ,  $C''_i$  y  $\bar{C}_i$  a la concentración del ión  $i$  en  $g'$ ,  $g''$  y  $g_i$ , respectivamente, podremos poner:

$$1 \quad D_3 \frac{C'_3}{g'} = D_6 \frac{C''_6 - C'_6}{g'' - g'} = D_6 \frac{C''_6 - \bar{C}_6}{g_6 - g''} = D_4 \frac{\bar{C}_4 - C''_4}{g_4 - g''}$$

$$2 \quad C'_3 = C''_6 - C'_6 = \frac{1}{3} (C'_1 - \bar{C}_1) = \frac{1}{3} DC_1$$

$$3 \quad C''_6 - \bar{C}_6 = \bar{C}_4 - C''_4 = DC_4$$

lo que nos permite expresar la relación existente entre el flujo de materia y la intensidad de difusión.

$$i_D = FD \frac{(D_3 + D_6) (D_6 - D_4)}{D_3 (D_6 g_4 - D_4 g_6)}$$



El problema reside ahora en calcular el valor de AC, ya que el ión  $\text{Na}^+$  está sometido a la difusión y a la migración iónica.

BOCKRIS y REDDY (163) muestran que el flujo de materia de un ión sometido a ambos mecanismos de transporte se expresa como:

$$J = \frac{DC}{RT} ZFX - D \frac{dc}{dz}$$

siendo X el campo eléctrico.

Como los iones  $\text{Na}^+$  no se consumen en el electrodo, hace falta que se establezca una compensación de ambos mecanismos, por tanto:

$$\frac{DC}{RT} ZFX = D \frac{dc}{dz}$$

Expresando el campo eléctrico en función del gradiente de potencial, se llega a la expresión:

$$i_D = -F \frac{(D_3 + D_6)(D_6 - D_4)}{(D_6 g_4 - D_4 g_6)} \frac{1}{C} \frac{F}{RT} D$$

ya que  $A\psi$  es una función de AV y sabemos que la relación entre  $i_D$  y AV es lineal, pondremos:

$$A\psi = -\psi AV$$

Particularizando para un valor experimental cualquiera de  $i_D$ , se puede calcular  $\psi$  y una vez obtenido éste, que debe ser -- igual para todos los experimentos, determinar los valores teóricos de  $i_D$  que, tal y como se muestra en la fig. 55 BIS, están en buen acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente.

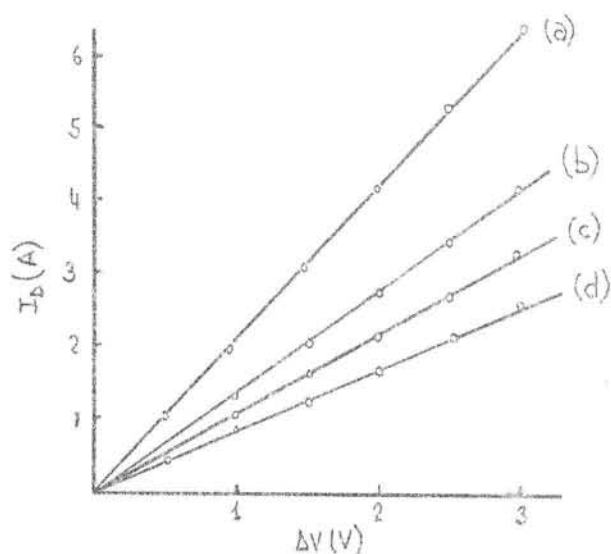


Fig. 55 bis

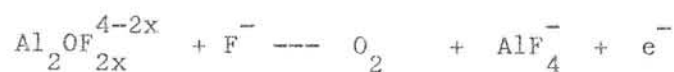
### II.1.3.3. Reacción anódica

#### II.1.3.3.1. Mecanismo normal

Los razonamientos expuestos en este apartado son válidos siempre y cuando exista una concentración suficiente de alúmina en el electrolito, que para las densidades de corriente industriales -  $0,7 \text{ A/cm}^2$  - es del orden del 2%.

Recordando lo expuesto en el apartado II.1.2.4. podemos afirmar que la única especie iónica que contiene oxígeno es el ión  $\text{Al}_2\text{OF}_{2x}^{4-2x}$ , siendo por tanto éste el que experimenta la reacción anódica.

La reacción anódica global sería entonces:



El oxígeno liberado se combina con el carbono del ánodo, siendo posibles las dos reacciones globales siguientes:



Termodinámicamente la reacción 2 es más favorable que la 1, siendo los potenciales de descomposición estándar a 1010°C 1,02V y 1,16V, respectivamente. Sin embargo, dado que existe un sobrepotencial importante, estas consideraciones termodinámicas carecen de valor para determinar cuál de las dos reacciones es más favorable.

La posibilidad de que se produzcan reacciones parásitas entre el  $\text{CO}_2$  formado electroquímicamente y el carbono del ánodo, o entre el  $\text{CO}_2$  y el aluminio disuelto en el electrolito, así como otras, dificulta el procedimiento a seguir para discernir si el producto primario de la reacción anódica - entendiendo por tal el gas que se desprende de la superficie anódica - es el monóxido o el dióxido de carbono.

Ensayos realizados por distintos investigadores mostraron que el producto primario de la reacción anódica es  $\text{CO}_2$ . - A título informativo podemos señalar que PEARSON (98) estudió el consumo de ánodo en cubas de laboratorio, observando que correspondía a 101-105% del valor teórico. La diferencia con respecto al valor teórico fue atribuida a las pérdidas mecánicas. El citado autor concluye afirmando que el producto primario es el  $\text{CO}_2$ .

Por su parte THONSTAD (99), basándose en la técnica de análisis del gas producido, concluye también del mismo modo. El déficit encontrado con respecto al consumo teórico se atribuye a la reacción:

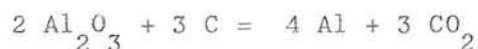


El ánodo utilizado era no desintegrable. Resultados similares fueron obtenidos por GROJTHEIM y col.(100) trabajando con grafito pirolítico en cubas de laboratorio.

WELCH y col. (101) observaron que el consumo de ánodo disminuía al aumentar la densidad de corriente.

En síntesis, puede concluirse afirmando que a densidades de corriente normales el producto primario de la reacción anódica es el  $\text{CO}_2$ , siendo factible la formación de CO por reacción de Boudonard.

Como indicamos al comienzo, la reacción anódica se produce con un sobrepotencial importante. Mientras que el potencial de descomposición estándar para la reacción:



es 1,16V a 1010°C; cuando se produce el paso de corriente eléctrica el potencial anódico medido con respecto a un electrodo de referencia de aluminio es de 1,4 a 1,8V. La diferencia entre ambos valores es el citado sobrepotencial:

$$\text{sobrepot.} = E_i - E_o \quad 0,5\text{V para la reacción anódica.}$$

Usualmente el sobrepotencial anódico se representa bajo forma de ecuación de Tafel:

$$= a + b \log i$$

La extrapolación a sobrepotencial nulo da la corriente de intercambio:  $i_o$ . a y b son los coeficientes de Tafel.

Esta relación logarítmica entre la intensidad y el sobrepotencial corresponde, generalmente, a procesos controlados por una etapa de transferencia de carga, aunque en determinadas condiciones también puede corresponder a procesos controlados por una reacción o por difusión:

Como decíamos, la mayor parte de los investigadores que han estudiado el comportamiento de la Tensión-Intensidad en el proceso anódico, han obtenido datos experimentales que cumplen la ley de TAFEL, en un cierto rango de densidades de corriente. Sin embargo, tal y como se aprecia en el Cuadro XIV, los valores de los coeficientes  $a$  y  $b$  son diferentes de unos investigadores a otros. Esto puede deberse a diversas causas, entre las que pueden citarse: valoración incorrecta del término resistivo en el potencial de polarización; heterogeneidad de los ánodos utilizados y desigual desgaste de los mismos en el proceso de electrolisis, estado superficial del electrodo, etc.

\*

WELCH y RICHARDS (106) defendieron la hipótesis de que el proceso anódico estaba limitado por la transferencia de carga, mientras que REMPEL y co. (10), inicialmente, y una larga lista de investigadores posteriormente, defendieron la hipótesis de que el sobrepotencial era fundamentalmente de reacción.

El sobrepotencial de reacción se debería a la formación de complejos carbono-oxígeno del tipo  $CxO$  ó  $CxOy$ , adsorbidos sobre el carbono del ánodo, y a partir de los cuales se formaría el  $CO_2$ . Sería precisamente la lentitud de la descomposición de los citados complejos la causa del sobrepotencial detectado.

Sin embargo, no ha de excluirse la posibilidad de que realmente el sobrepotencial anódico sea una combinación de diferentes tipos: Reacción, Transferencia de carga y Difusión. Este último fundamentalmente en momentos próximos al embalaje.

## CUADRO XXIV

SOBRE POTENCIAL ANODICO PARA ANODOS DE CARBON Y GRAFITO EN BAÑOS DE CRIOLITA  
(COEFICIENTES DE TAFEL:  $\eta = a + b \log i$ )

Autor	Temp (°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso)	Anodo	Rango Tafel (A.cm <sup>-2</sup> )	a (V)	b (V)	i <sup>o</sup> (A)	Observaciones
Drossbach	1000	10	g			0.56	*)	
Pen	1000	12	g	0.05-0.8	0.52	0.40	*)	
Abramov y col.	970-990	7.5	c	0.05-2	0.40	0.40	*)	
Karpachev y col.	1070	4	c	0.2-1	0	0.18	*)	
	1060	20	c	0.06-0.6		0.82		
Haupin	1000	7.8	g	0.02-2		0.35		
Antipin y Khudyakov	790	3	g	0.33-2.5	0.57	0.33		
Mashovets y Revazyan	980	Sat	g	0.01-1	0.60	0.22		
Welch and Richards	1000	3.5	g	0.1-1	0.50	0.37		
Piontelli y col.	1050	12	g	0.04-0.4	0.55	0.33	0.017	
Takahashi			g	0.005-0.05	0.68	0.27		
	970	8.5	c	0.003-1.5	0.42	0.15	0.0016,	
Thonstad y Hove	1000	Sat.	g	0.04-1.5	0.35	0.13	0.0021	
Vetyukov y Chuvilyaev		10	c	0.04-0.7	0.45	0.27		
	1020		g	0.3-3	0.75	0.68		
Paunovic	1020		c	0.5-3	0.60	0.82		
			g	0.004-0.08		0.29	RC=2.5	
Dumas y Brenet	985	10.5	g	0.1-1		0.14		
			c	0.1-1	0.27	0.09		
Vetyukov y Baraka			g	0.03-3	0.5	0.09		
Thonstad	1010	Sat.	g	0.03-1.0	0.4	0.14		
			g	0.4-6	0.60	0.22	0.006	
Vetyukov y Vedernikov			c	0.03-1.0	0.4	0.22-0.28	0.024	
			c	0.4-6	0.60	0.65	*)	
Miyazaki	1000	-	g	0.3-1.5	0.75	0.65	*)	
			g	0.3-1.5	0.46	0.17		
			c	0.3-1.5	0.36	0.16		

CUADRO XXIV (cont.)

Autor	Temp (°C)	Al2O3 (% peso)	Anodo	Rango Tafel (A.cm <sup>-2</sup> )	a (V)	b (V)	i <sub>0</sub> (A)	Observaciones
Cepurski y Orman	1000	-	g c			0.16 0.23		
Dewing y van der Kouwe	960-980	Sat.	g.c	0.05-0.2 0.5-4	0.80 0.70	0.29 0.29	0.0015 0.005	
Zuca y col.	960-1030	5	c	0.01-0.6	0.53-0.82	0.19-0.29	0.0018-0.0068	porosidad variable.

Así por ejemplo, VETYUKOV y co. (107) distinguen cuatro etapas en el proceso anódico, a saber:

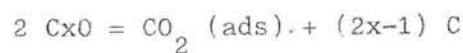
- 1) Transporte de iones conteniendo oxígeno hacia la superficie del ánodo.



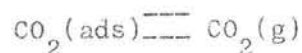
- 2) Descarga de los iones con formación de un producto quimisorbido



- 3) Descomposición del CxO



- 4) Desorción del producto de la descomposición



A densidades de corriente industriales:  $0.7 \text{ A/cm}^2$ , el sobrepotencial anódico está determinado por las etapas (1) y (3), siendo ésta última la más lenta.

En el Cuadro XXV puede observarse la distribución del sobrepotencial anódico efectuada por los autores citados.

GRJOTHEIM y co (10) son de la opinión de que en el estado actual de los conocimientos no es posible establecer inequívocamente las diferentes etapas de la reacción anódica, así como determinar la más lenta de ellas.



## CUADRO XXV

COMPONENTES DEL SOBREPOTENCIAL ANODICO A  $0,7 \text{ A/cm}^2$ 

TIPO DE SOBREPOTENCIAL	GRAFITO PIROLITICO		CARBONO ARCO ELÉCTRICO	
	mv	%	mv	%
De Reacción	174	49,8	162	55,5
De Difusión	134	38,4	118	40,4
De Transferencia de carga	42	11,8	12	4,1
TOTAL	350	100	292	100

## II.1.3.3.2. Polarización anódica: Embalaje

Si la concentración de iones  $\text{Al}_2\text{O}_3^{4-2x}$  desciende en el electrolito por debajo de un determinado nivel mínimo, por ejemplo si la concentración de alúmina es inferior al 2%, para una densidad de corriente del orden de  $0,7 \text{ A/cm}^2$ , se detiene el proceso de electrolisis y se produce la pasivación del ánodo, fenómeno que industrialmente y en el área de influencia francesa, se conoce con el nombre de embalaje. Este se manifiesta por un aumento súbito de la tensión de la cuba, que puede llegar en condiciones extremas hasta los 100V y que normalmente se sitúa entre los 30 y 45V.(10).

En la fig. 56 se representa la relación encontrada por distintos investigadores entre la densidad de corriente crítica, o densidad de corriente a la que se manifiesta el efecto anódico, y la concentración de alúmina en el electrolito. Según puede apreciarse los valores procedentes de distintos experimentos difieren sensiblemente. La causa de ello, como destacan GRJOTHEIM y co.(10) puede deberse a las distintas condiciones experimentales y equipo utilizados, particularmente la geometría del ánodo.

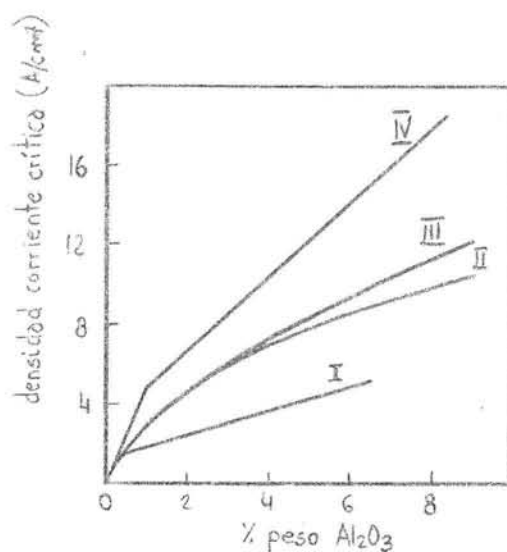


Fig. 56

La existencia de la citada dependencia ha sido utilizada con fines analíticos. Más concretamente para determinar "in situ", es decir, a pie de cuba, la concentración de alúmina disuelta en el electrolito. La sonda comercializada por REYNOLDS se basa en la citada correlación entre la densidad de corriente crítica y la concentración de alúmina. (111)

Aunque no hay acuerdo general entre diferentes investigadores - acerca del mecanismo de formación del embalaje, el aquí descrito puede considerarse aceptable:

Cuando la concentración de alúmina en el electrolito disminuye, la sobretensión anódica aumenta. Alcanzado un nivel de sobretensión de 1,2 V se produce la descarga de iones fluorados, que forman compuestos gaseosos fluorocarbonados muy viscosos y que mojan el carbón del ánodo adhiriéndose al mismo y pasivándolo, es decir, convirtiéndolo en inactivo desde el punto de vista electroquímico. Al quedar parte del ánodo pasivado la densidad de corriente aumenta, lo que favorece la descarga de nuevos iones -

fluorados y la pasivación total del ánodo. Como no se interrumpe el paso de la corriente y la resistencia aumenta considerablemente, la tensión se dispara, alcanzando los valores citados. En casos extremos el paso de corriente se produce a través de la capa de gases carbofluorados adherida al ánodo por arco eléctrico(108)

Parece bien establecido que el embalaje es la consecuencia de una modificación de las propiedades superficiales en el contacto de las tres fases: carbono - electrolito - gas, que condicionan el mojado del ánodo. El mojado empeora a medida que disminuye la concentración de alúmina en el electrolito.

Para reestablecer el proceso de electrolisis normal se requiere introducir alúmina en la cuba y romper la capa de gases adherida al ánodo, lo que se logra provocando una turbulencia, que facilite el cortocircuitado de ánodo y cátodo, mediante la inmersión de un palo, el soplado con aire o el descenso del plano anódico.

En cubas de electrolisis industriales el embalaje constituye un método de control de la concentración de alúmina en el electrolito, ya que para cada densidad de corriente éste se produce a una concentración de alúmina determinada. De ahí la práctica usual de interrumpir voluntariamente la alimentación de alúmina a la cuba cada cierto tiempo, esperando a que se produzca el embalaje para reanudarla.

La tensión del embalaje constituye un indicativo del estado del ánodo, siendo de especial interés en las cubas Söderberg. Una superficie anódica defectuosa, entendiéndose por tal aquella que presente irregularidades pronunciadas, con posible cortocircuitado de los electrodos, no puede dar lugar a una tensión alta y mantenida, ya que la polarización del ánodo sería tan solo parcial.

Al efecto anódico se le atribuyen posibles efectos de pulimentado de la superficie anódica, debido a la formación de un arco eléctrico preferentemente en las protuberancias anódicas que perfora el dieléctrico constituido por la capa de gases adherida a la superficie anódica. THONSTAD (109) observó muestras de ánodos industriales después del embalaje, detectando la presencia de zonas pulimentadas.

Tensiones de embalaje elevadas se asocian a cubas con bajo nivel de baño, efecto mostrado por ANTIPIIN y co. (10) - ver fig. 57 -, y que presenten una superficie anódica regular y paralela a la del cátodo.

Tensiones de embalaje bajas - / 30V - pueden indicar la existencia de un problema anódico. Entre las posibles causas que pueden dar lugar a una baja fuerza de embalaje, la única fehacientemente probada es el cortocircuitado de ánodo y cátodo por una punta o deformación. Experimentos de laboratorio han mostrado que cuando se presenta el citado problema anódico, en el momento del embalaje una parte importante de la intensidad pasa de ánodo a cátodo a través del cortocircuito, contribuyendo así a disminuir la tensión o fuerza del efecto anódico.

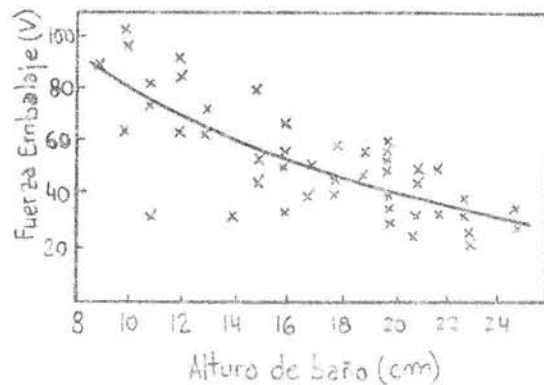


Fig. 57

Ensayos a escala industrial realizados por LARSEN y co. (110) mostraron que durante el embalaje, al pasivarse la superficie del ánodo, el paso de corriente se verifica fundamentalmente a través de su cara lateral. Cuanto menor sea ésta, mayor será la tensión del embalaje. Este mecanismo puede explicar la correlación entre fuerza de embalaje y altura de baño, mostrada en la fig. 57 y 57 - bis.

Aunque, como hemos señalado, el efecto anódico presenta ventajas tales como el control del estado de la superficie anódica y de la carga de alúmina, la interrupción que produce en el proceso de electrolisis normal ocasiona pérdida de rendimiento Faraday y alteración del equilibrio térmico, así como aumento del consumo específico de energía y pérdida de fluorados por volatilización. Por ello, el número de embalajes por cuba y día debe limitarse al mínimo necesario.

#### II.1.4. Rendimiento de corriente y balance energético

##### II.1.4.1. Rendimiento de corriente

###### II.1.4.1.1. Introducción

El rendimiento de corriente es la relación entre el peso de aluminio realmente producido y el que se debería de producir de acuerdo con las leyes de Faraday. A escala industrial dicho rendimiento varía en un rango amplio: 84 - 94%

El rendimiento de corriente, en adelante llamado RC, depende de un gran número de variables, tales como: temperatura, densidad de corriente, distancia interpolar, composición del electrolito y diseño de la cuba.

El RC tiene un papel fundamental en el consumo energético del proceso, ya que dicho consumo específico de energía viene dado por:

$$CEE = \frac{2,98 \cdot V}{RC}$$

siendo V la tensión total de la cuba.

Por otra parte, el aumento de RC supone un incremento de la productividad, ya que la cantidad de aluminio producido es función del citado RC

$$\text{Producción} = 8.06 \cdot I \cdot RC$$

siendo I = Intensidad en Ah

Puede comprenderse que estamos ante uno de los factores más importantes en la determinación del coste de producción.

Dadas las dificultades que presenta el estudio en cubas industriales de la influencia de los distintos parámetros en el RC, por la interrelación existente entre ellos, se recurre al empleo de cubas de laboratorio. Si bien éstas no constituyen un modelo exacto de las cubas industriales, particularmente en lo que se refiere a la hidrodinámica del sistema, las conclusiones que de estos estudios se extraen son útiles para conocer, al menos cualitativamente, el sentido de la influencia que ejercen en el RC.

En el capítulo 6 se trata extensamente todo lo relacionado con la medida del citado RC en cubas de laboratorio.

#### II.1.4.1.2. Mecanismo de pérdida de RC: Solubilidad del aluminio en el electrolito.

Hoy día está ampliamente aceptado que el mecanismo principal de pérdida de rendimiento de corriente es la disolución del aluminio en el electrolito y su posterior reoxidación con los gases anódicos, de acuerdo con la reacción:



también es posible la reacción:



El mecanismo de reoxidación, es decir, de pérdida de RC, consta de las tres etapas siguientes:

ETAPA A) Disolución del aluminio en la interfase metal/electrolito.

ETAPA B) Transporte del aluminio disuelto hacia la interfase gas/electrolito.

ETAPA C) Reacción química en la interfase gas/electrolito.

#### ETAPA A

El aluminio se disuelve en la criolita fundida, convirtiendo la mezcla clara y transparente en opaca, atribuyéndose este fenómeno a la formación de carburo, aluminio monovalente, burbujas de hidrógeno o sodio.

La solubilidad del aluminio en el electrolito, expresada como concentración de saturación del metal en el baño, viene dada por la expresión:

$$\% M = - 0,2877 + 0,0268 (\text{CR}) + 0,0003 (\text{T}^\circ\text{C}) - 0,0019 (\% \text{CaF}_2) - 0,00017 (\% \text{Li}_3\text{AlF}_6).$$

Siendo CR la relación en peso entre  $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$

Puede por tanto observarse que el aumento de la acidez, disminución de la temperatura y el aumento del contenido en fluoruro de calcio y de litio, disminuyen la solubilidad del aluminio en el electrolito, y por tanto favorecen el RC.(112)

En la fig. 58 se aprecia, según VETYUKOV (10), la influencia del contenido en alúmina del electrolito en la disolución del aluminio metálico.

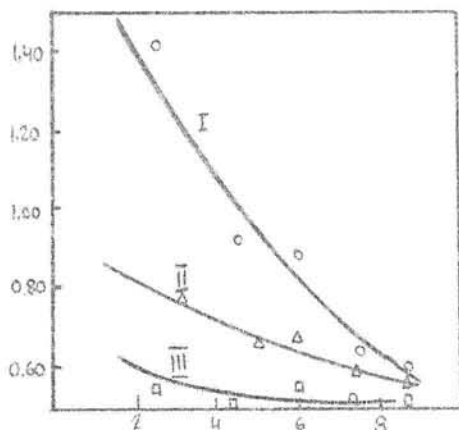


Fig. 58

Se observa el efecto favorable del aumento del contenido en alúmina disuelta.

Sin embargo, un análisis de los datos aportados por distintos investigadores muestra la gran disparidad de tendencias encontradas. (Fig. 59). Estas diferencias difícilmente pueden explicarse teniendo en cuenta únicamente lo heterogéneo de las condiciones experimentales empleadas, no estando claras las causas de las mismas.

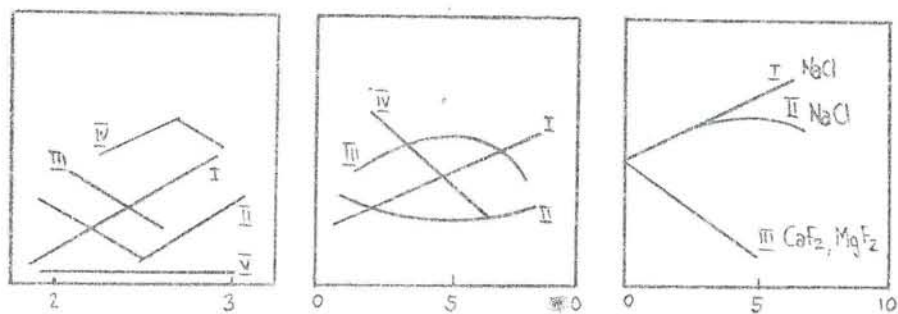


Fig. 59



ETAPA B

Puede considerarse que esta etapa se subdivide a su vez en otras tres, a saber: Difusión del metal disuelto a través de la interfase metal-electrolito; Transporte del metal por difusión y convección a través del electrolito; Difusión a través de la interfase electrolito-gas.

En la Fig. 60 se da una imagen de las distintas zonas en las que tiene lugar el proceso de reoxidación del aluminio producido - - electrolíticamente. La velocidad de esta etapa, así como la de - cada una de las sub-etapas que hemos distinguido, está determinada por las condiciones hidrodinámicas del sistema en estudio, por - ser éstas en gran medida quienes determinan el transporte de materia.

Dependiendo de las condiciones de operación y diseño de la cuba de electrolisis, la etapa que limita la velocidad de reoxidación del aluminio puede ser la difusión del metal a través de la interfase metal-electrolito o el transporte del aluminio disuelto hacia el ánodo. Aún cuando en las cubas de electrolisis industriales existe un cierto grado de agitación, inducido por el burbujeo del gas que se desprende en el ánodo y el de origen electromagnético, ésta no parece suficiente como para que la etapa más lenta sea la difusión del aluminio a través de la interfase metal-electrolito. (32)

ETAPA C

La reacción entre el aluminio disuelto y el gas puede ocurrir según dos reacciones posibles:



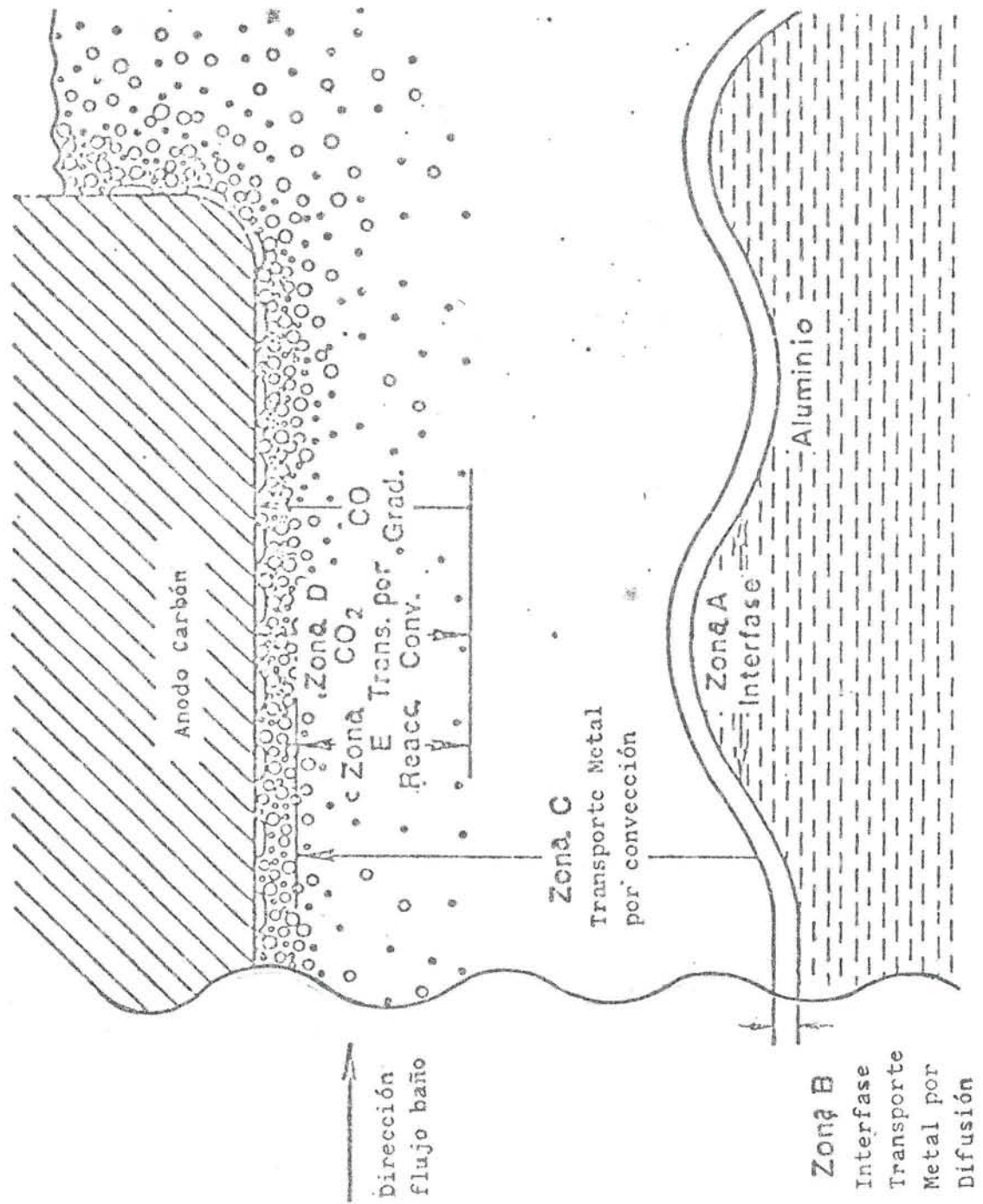


FIG. 60

Se han postulado distintos esquemas de reacción posibles, entre los que se pueden citar:

1. Reacción del aluminio disuelto con  $\text{CO}_2$  gas
2. Reacción del aluminio disuelto con  $\text{CO}_2$  disuelto en el electrolito.
3. El mismo esquema del punto anterior pero teniendo lugar la reacción en la superficie del metal.
4. Oxidación anódica del metal disuelto.
5. Reoxidación en cualquier parte del electrolito, habida cuenta de la formación de dispersiones de metal disuelto y gas.
6. Reoxidación en la fase gaseosa existente sobre el electrolito.

Considerando que la solubilidad del aluminio en un electrolito de criolita saturado en alúmina es 0,1% peso a  $1010^\circ\text{C}$  y que, según BRATLAND y co. (113), la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el mismo electrolito es la correspondiente a una concentración de  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> (Fig. 61), se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{\text{Concentración Al disuelto}}{\text{Concentración CO}_2 \text{ disuelto}} = 40$$

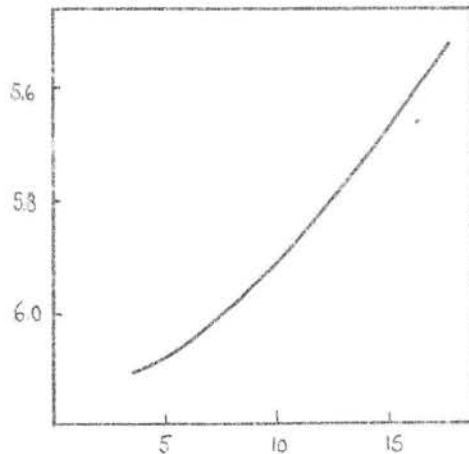


Fig. 61

Si la concentración de alúmina es inferior a la de saturación, el valor de la citada relación es aún superior, ya que al disminuir aquélla aumenta la solubilidad del aluminio, como se mostró en la fig. 58, y disminuye la solubilidad del  $\text{CO}_2$ .

Por todo ello, el esquema de reacción más probable es el 1: Reacción del aluminio disuelto con  $\text{CO}_2$  gas.

#### II.1.4.1.3. RC en cubas industriales

Para encontrar cuáles son las condiciones de operación que permiten maximizar el RC, se precisa conocer cuál es la etapa que limita la velocidad de reacción.

En las cubas industriales el electrolito está agitado, tanto por efecto del desprendimiento de gas en el ánodo como por las fuerzas de origen electromagnético. Sin embargo, este grado de agitación no parece suficiente como para que el mecanismo que controle la velocidad de reacción sea la disolución del metal en el electrolito. La etapa más lenta parece ser el transporte del aluminio disuelto a la zona de reacción. Esta afirmación viene avalada por la evidencia experimental de la disminución del rendimiento de corriente cuando disminuye la distancia interpolar (Fig. 62).

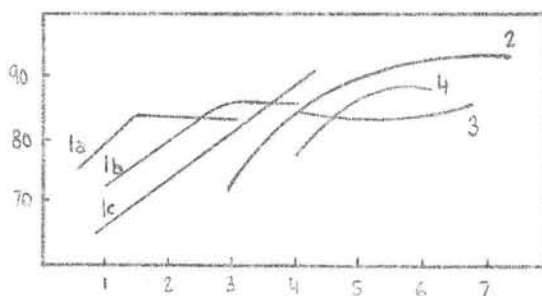


Fig. 62

En cubas industriales el RC es muy sensible a la temperatura. Como promedio, un descenso de 10°C en la temperatura del electrolito ocasiona un incremento del 3% en el RC (Esta cuantificación debe tomarse con las debidas precauciones).

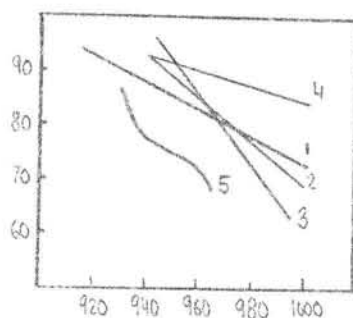


Fig. 63

Manteniendo el resto de las variables constantes, un aumento de la densidad de corriente parece favorecer el aumento del RC. El modo más usual de elevar la densidad de corriente, en una cuba ya diseñada, es incrementar la intensidad, lo que no está exento de diversas limitaciones.

El aumento del contenido en  $AlF_3$  del electrolito, así como la utilización de aditivos tales como:  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $NaCl$  y  $LiF$ , tienen un efecto favorable sobre el RC.

A partir de datos reales pueden establecerse ecuaciones que relacionen el RC con distintos parámetros de marcha; así por ejemplo BERGE y co (114) determinaron - mediante la técnica de trazadores radioactivos - el RC de cubas precocidas de 135 KA en función de la: Temperatura; %  $AlF_3$ ; Altura de metal y edad de la cuba. La ecuación por ellos obtenida es:

$$RC = 163.7 - 0,1388 (T^{\circ}C) + 0.59 (\% \text{ EXCESO } AlF_3) + 58.9 \text{ sen } (3H) - 0.032 (A)$$

siendo: H = Altura de metal (cm)

A = Edad cuba (meses)

A modo de conclusión, podemos decir que el mecanismo del proceso que determina la pérdida de RC no está aún bien determinado. Si bien existe una correspondencia casi general entre las tendencias que presentan la solubilidad del aluminio y el rendimiento de corriente, hay variables para las que la citada correspondencia no existe, tal es el caso del efecto de la acidez (%  $\text{AlF}_3$ ) y de la concentración de alúmina. Por ello, es indudable que se necesita aún más trabajo en este campo.

#### II.1.4.1.4. Otros mecanismos de pérdida de RC

Únicamente hemos considerado como mecanismo de pérdida de RC la reoxidación del aluminio, cuando pueden postularse otros. No obstante, el resto de los posibles mecanismos sólo tienen un efecto secundario frente al expuesto. Entre ellos cabe citar: formación de carburo de aluminio, absorción de sodio en el brascaje, reducción-oxidación cíclica de iones polivalentes como el fósforo, posible conducción electrónica.

#### II.1.4.2. Balance energético

##### II.1.4.2.1. Introducción

Por su propia naturaleza todo proceso electroquímico es un importante consumidor de energía, ya que se trata de realizar una - - reacción que termodinámicamente es desfavorable.

El consumo específico de energía (CEE) del proceso viene determinado por la tensión total empleada y el RC, según la siguiente - relación:

$$\text{CEE} = \frac{2,98 \cdot V}{\text{RC}} \quad \text{Kwh/Kg Al}$$

Siendo V la tensión total en voltios.

Por tanto, el CEE puede reducirse disminuyendo la tensión total aplicada y/o aumentando el RC.

En el apartado II.1.4.1. prestamos atención a los aspectos susceptibles de maximizar el RC, por lo que ahora nos centraremos en la tensión.

#### II.1.4.2.2. Tensión de la cuba

La Fig. 64 ilustra esquemáticamente acerca de los distintos términos que componen la tensión de la cuba de electrolisis, habiéndose procedido a cuantificarlos.

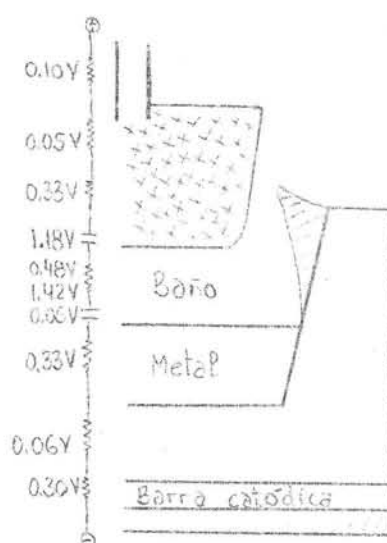
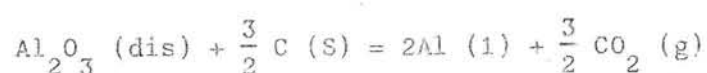


Fig. 64

En la tensión total pueden distinguirse tres tipos de términos: - Tensión de descomposición; Polarizaciones en los electrodos y Caídas óhmicas. Analicemos cada uno de ellos separadamente:

#### a) Tensión de descomposición

Es la tensión de equilibrio de la reacción



$$E^{\circ} = \frac{-G^{\circ}}{6F} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{A_{Al}^2 \cdot A_{CO_2}^{1,5}}{A_{Al_2O_3} \cdot A_C^{1,5}}$$

$$E^{\circ} = 1,897 - 5,6 \cdot 10^{-4} T$$

Esta expresión da la tensión de descomposición en voltios para cada temperatura (expresada en Kelvin)

#### b) Polarización en los electrodos

Sin entrar en mayores disquisiciones, puede considerarse que la polarización, o sobrepotencial, es la energía capaz de mantener la velocidad de reacción impuesta por la densidad de corriente. En otros términos, es la diferencia entre el campo creado por el potencial aplicado y el correspondiente al potencial de equilibrio. El potencial de equilibrio no puede producir el paso de corriente, por lo que es necesario para ello un cierto sobrepotencial.

En todo proceso electroquímico existe un sobrepotencial anódico y catódico, cada uno de ellos influenciado por distintos parámetros.

En el caso que nos ocupa, electrolisis de la alúmina, la polarización catódica es baja (0,2V). Se debe a la concentración de las especies iónicas que se descargan en el cátodo, como ya lo indicamos al estudiar el mecanismo de la reacción catódica.

La polarización anódica es más importante, del orden de 0,4-0,5V. Es una polarización de concentración y reacción (creación de una fase gaseosa) (Véase apartado II.1.3.3.1.)



En líneas generales, el sobrepotencial se reduce: Aumentando la concentración de alúmina, aumentando la temperatura, aumentando la superficie real del ánodo y disminuyendo la densidad de corriente. La agitación disminuye también el sobrepotencial de concentración, pero origina pérdida de RC.

### c) Caídas óhmicas

En la Fig. 64 pueden observarse los distintos componentes que constituyen las caídas óhmicas de la cuba de electrolisis.

La caída en línea viene determinada por el diseño y la intensidad empleada. Considerando que la intensidad de marcha sea próxima a la de diseño poco o nada se puede hacer por disminuir la caída en línea, a no ser un buen mantenimiento de los conductores.

La caída anódica total se compone de varios términos, entre los que cabe señalar la caída travesano-vástago (minimizable mediante un correcto mantenimiento) y la caída en el ánodo (minimizable con un buen mantenimiento de agujas o patas, amén de una correcta implantación o sellado de los mismos, y la obtención de un ánodo de carbón de buenas características mecánicas y eléctricas).

Para que la caída en el contacto ánodo-baño sea mínima se precisa una buena inmersión del mismo en el electrolito.

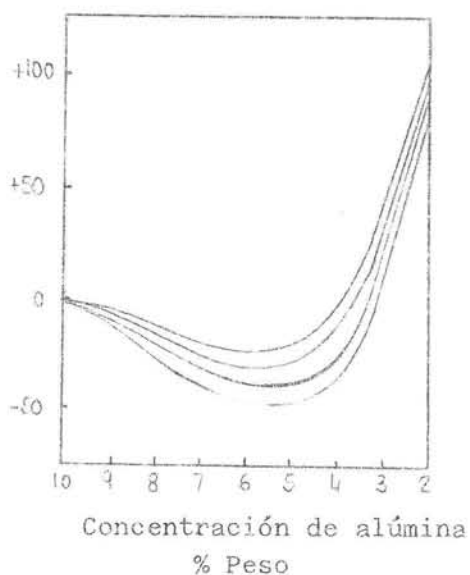
En el cátodo hay una ganancia potencial mediante: el empleo de bloques de carbono semigrafíticos o grafitizados, mejora en la unión barra-bloque, cátodos no convencionales. En cualquier caso, debe efectuarse el oportuno cálculo económico justificativo.

La disminución de la caída en el electrolito es uno de los aspectos fundamentales en la disminución de la tensión. Puede conseguirse, a densidad de corriente constante, modificando la composición del baño o disminuyendo la distancia interpolar. Como único aditivo que mejora la conductividad sin perjudicar el rendimiento de corriente ha de señalarse el fluoruro de litio (véanse figuras 25 y 34)

En las circunstancias en que se ha pretendido disminuir la tensión, el criterio seguido ha sido la disminución de la densidad de corriente mediante el aumento de tamaño de las cubas.

La concentración de alúmina en el electrolito afecta a la tensión total de la cuba de la forma que refleja la Fig. 65. Para cada diseño de cuba existe una concentración óptima de alúmina de cara a conseguir la tensión total mínima. Como el efecto de la alúmina sobre el RC no es lo suficientemente claro, la concentración de alúmina óptima será aquella a la que se consigue la tensión mínima.

Puede comprenderse que el objetivo de conseguir una concentración de alúmina cuasi-constante en el electrolito no es alcanzable con el sistema de picado convencional, quedando reservado a los sistemas de picado central semi-contínuo recientemente desarrollados.



Variación en la tensión con la concentración de alúmina

Curva 1:  $CD = 0,6 \text{ A/cm}^{-2}$   $DI = 4 \text{ cm}$

Curva 2:  $CD = 0,8 \text{ A/cm}^{-2}$   $DI = 4 \text{ cm}$

Curva 3:  $CD = 1,0 \text{ A/cm}^{-2}$   $DI = 4 \text{ cm}$

Curva 4:  $CD = 0,8 \text{ A/cm}^{-2}$   $DI = 5 \text{ cm}$

Fig. 65

#### II.1.4.2.3. Consideraciones termodinámicas

Teniendo en cuenta que el proceso de electrolisis de la alúmina se realiza con un rendimiento de corriente inferior al 100%, que denotamos X, la reacción total de la cuba es:



La energía total requerida para que se verifique la reacción 1 - y para elevar la temperatura de las materias primas a la temperatura final es:

$$\text{AH}_{\text{total}}^{\circ} = \frac{1000}{27} \text{AH}_{\text{T}}^{\circ} + \frac{1}{2} \text{H}_{\text{T}}^{\circ} - \text{H}_{298}^{\circ} \text{ Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4X} \text{H}_{\text{T}}^{\circ} - \text{H}_{298}^{\circ} \text{ C}$$

Suponiendo una temperatura de 977°C, será:

$$\text{AH}_{\text{total}}^{\circ} = \frac{1,43}{X} + 4,91 \text{ kwh/KgAl}$$

#### II.1.4.2.4. Cuadro energético comparativo

Con los conceptos que hemos desarrollado en los apartados anteriores estamos en condiciones de elaborar un cuadro energético comparativo que visualice cuál es la energía utilizada en el proceso y cómo se distribuye (Fig. 66).

$E_1$  : es la tensión necesaria para descomponer la molécula de alúmina en un electrodo inerte, según la ecuación:



$$E_1 = \frac{-G^{\circ}}{6F} + \frac{RT}{6F} \ln A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$E_2$ : es la tensión correspondiente a la formación de  $\text{CO}_2(\text{g})$



$$E_2 = \frac{-\Delta G^\circ [2]}{4F}$$

$E_3$ : es el potencial de equilibrio, obtenido al sumar las reacciones [1] y [2]

$$E_3 = E_1 + E_2$$

Puede observarse cómo la reacción [2] tiene un efecto despolarizador, siendo por tanto  $E_3 < E_1$

$E_4$ : es el sobrepotencial anódico de reacción.

$E_5$ : es el sobrepotencial anódico de concentración.

$E_6$ : es el sobrepotencial catódico.

$E_7$ : es la fuerza contraelectromotriz de la celda, obtenida como suma algebraica de todos los potenciales anteriores.

$E_8$ : es la denominada caída en el electrolito, sin tener en cuenta la resistencia de las burbujas de gas.

$$E_8 = \frac{I l}{K A}$$

$I$  es la intensidad de la serie.

$l$  es la distancia interpolar.

$K$  es la conductividad específica.

$A$  es la superficie efectiva del electrolito.

$E_9$ : es la caída debida a las burbujas de gas.

$E_{10}$ : es la caída anódica total.

$E_{11}$ : es la caída catódica total.

$E_{12}$ : es la caída en línea o externa.

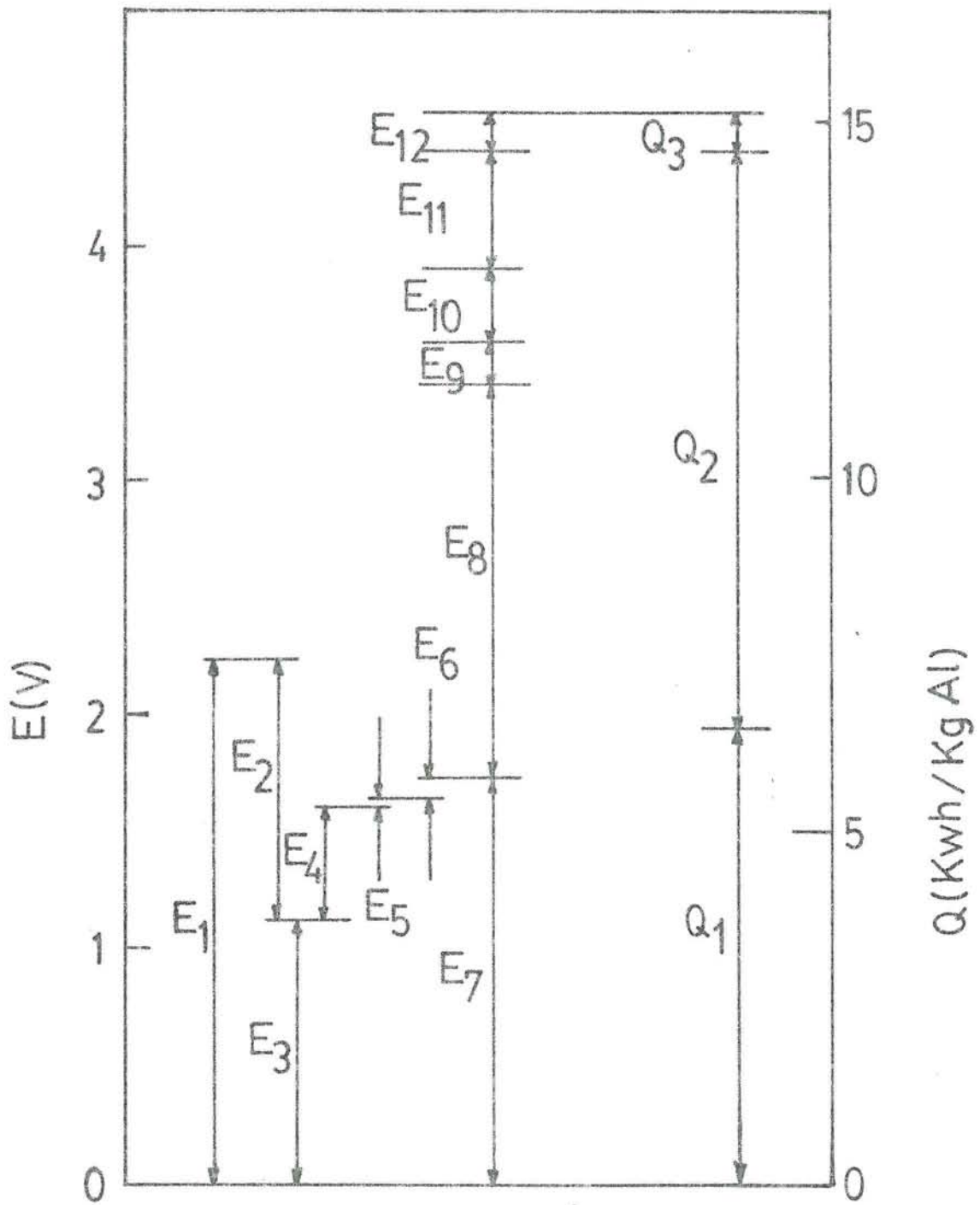


FIG. 66

En la parte derecha de la figura se muestra en qué se emplea la tensión total calculada en la parte izquierda.

$Q_1$  : es la energía necesaria para que se verifique la reacción e incluye la necesaria para llevar los reactivos a la temperatura de reacción.

$Q_2$  : representa el calor que debe ser evacuado de la cuba para que ésta opere isotérmicamente.

$Q_3$  : es el calor generado en la parte externa de la cuba.

A partir de estos datos, obtenidos en el supuesto de que la cuba opere al 90% de RC y a 970°C, el rendimiento energético:

$$\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \text{ es de sólo el } 42,6\%$$

#### II.1.4.2.5. Balance térmico

El balance térmico es un punto crítico en el diseño de una cuba de producción de aluminio. Obtenido el valor de  $Q_2$ , tal y como se describió en el apartado anterior, la cuba debe ser diseñada para que dicho calor se extraiga del sistema. Para proteger el crisol de la erosión, el aislamiento lateral debe preverse de manera que consiga mantener un perfil de talud, que es electrolito solidificado, adecuado.

Sin embargo, se comprenderá que la consecución del equilibrio térmico no es sencilla. El calor a ser extraído,  $Q_2$ , se obtiene al restar del total  $Q_1$  y  $Q_3$ .  $Q_1$  es por naturaleza variable, ya que como vimos es función del rendimiento de corriente, lo que inevitablemente producirá variaciones en  $Q_2$  y por tanto en el equilibrio térmico.

## II.2. TECNOLOGIA DE FABRICACION

### II.2.1. Introducción

Los conocimientos básicos que han sido expuestos en el capítulo anterior constituyen el bagaje mínimo para llegar a comprender el proceso de -- electrolisis de la alúmina. Sin embargo, no son más que una parte de -- los conocimientos que hoy día se poseen, tanto en la ciencia básica y -- aplicada como en la tecnología del proceso Hall-Hérault. Las épocas en las que todo quedaba supeditado el empirismo han sido afortunadamente -- superadas, aunque no por ello la metalurgia extractiva del aluminio -- pueda dejar de considerarse como arte, ya que el papel del hombre como interfase entre el conocimiento científico-tecnológico y la operación sigue siendo insustituible.

En este capítulo trataremos de dar una visión aplicada del proceso, a -- la luz del rigor científico-técnico.

### II.2.2. La cuba de electrolisis

La unidad elemental del proceso de obtención del aluminio es la celda electrolítica. Tres son las partes esenciales constitutivas de la misma, a saber: Anodo, Electrolito y Cátodo

La celda o cuba consiste en un cátodo de carbono horizontal constituido por bloques pre-formados, unidos entre sí y al revestimiento lateral por medio de la denominada pasta de juntas, también de carbón. En su parte inferior, los bloques de carbono llevan adosados, bien sea mediante fundición o pasta de carbón, unas barras de acero colectoras de la corriente. El ánodo se encuentra suspendido a unos 4-5 cm. de la superficie del aluminio líquido, que está contenido en el recipiente formado por los bloques catódicos de fondo y la junta grande lateral, y -- que por tanto está polarizado negativamente con respecto al ánodo. La

corriente eléctrica entra en él por medio de conductores de aluminio y acero. Entre ambos electrodos existe un espacio de 4-5 cm. denominado distancia interpolar. La continuidad eléctrica del circuito entre ambos electrodos está garantizada por medio del electrolito: una mezcla de ciolita fundida con un ligero exceso de  $AlF_3$ , a 960-975°C en el seno de la cual se disuelve la alúmina (Fig. 67).

Atendiendo al tipo de ánodo se distinguen dos familias de celdas o cubas de electrolisis:

- a) Cubas Precocidas
- b) Cubas Söderberg

a) Cubas Precocidas

Los ánodos de las cubas precocidas se fabrican en una instalación anexa a la de electrolisis. A partir de coque de petróleo y de brea, se forma una pasta que se conforma por vibrocompactación. El ánodo crudo se cuece en un horno bajo condiciones controladas y éste, una vez cocido, se conduce a la cadena de sellado, donde se realiza la unión de los conductores o patas con el bloque de carbono. Estos ánodos así formados se transportan al taller de electrolisis, donde se consumen (Fig. 68).

El conjunto anódico está constituido por ánodos individuales como el que se observa en la fig. 68, por lo que estas cubas reciben el nombre de polianódicas.

b) Cubas Söderberg

El ánodo de las cubas Söderberg, a diferencia del de las Precocidas, se forma por autococción en la propia cuba. Para ello se añaden briquetas de coque y brea dentro de un recinto delimitado por una envolvente metálica denominada coraza.



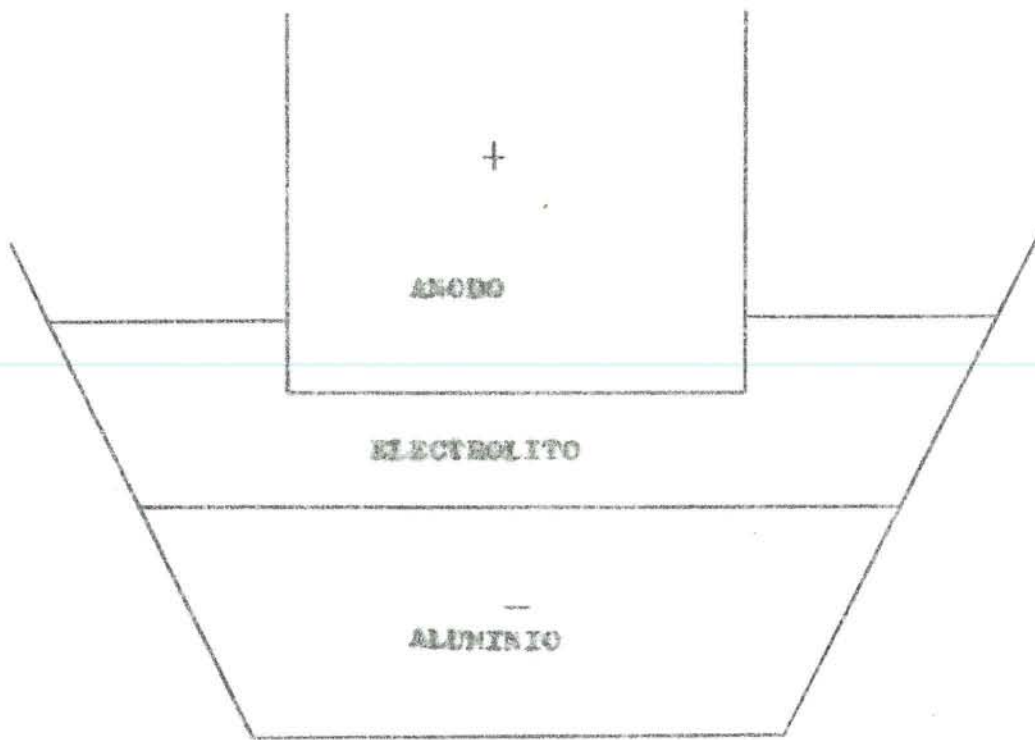


Fig. 67

# CUBA DE ANODOS PRECOCIDOS

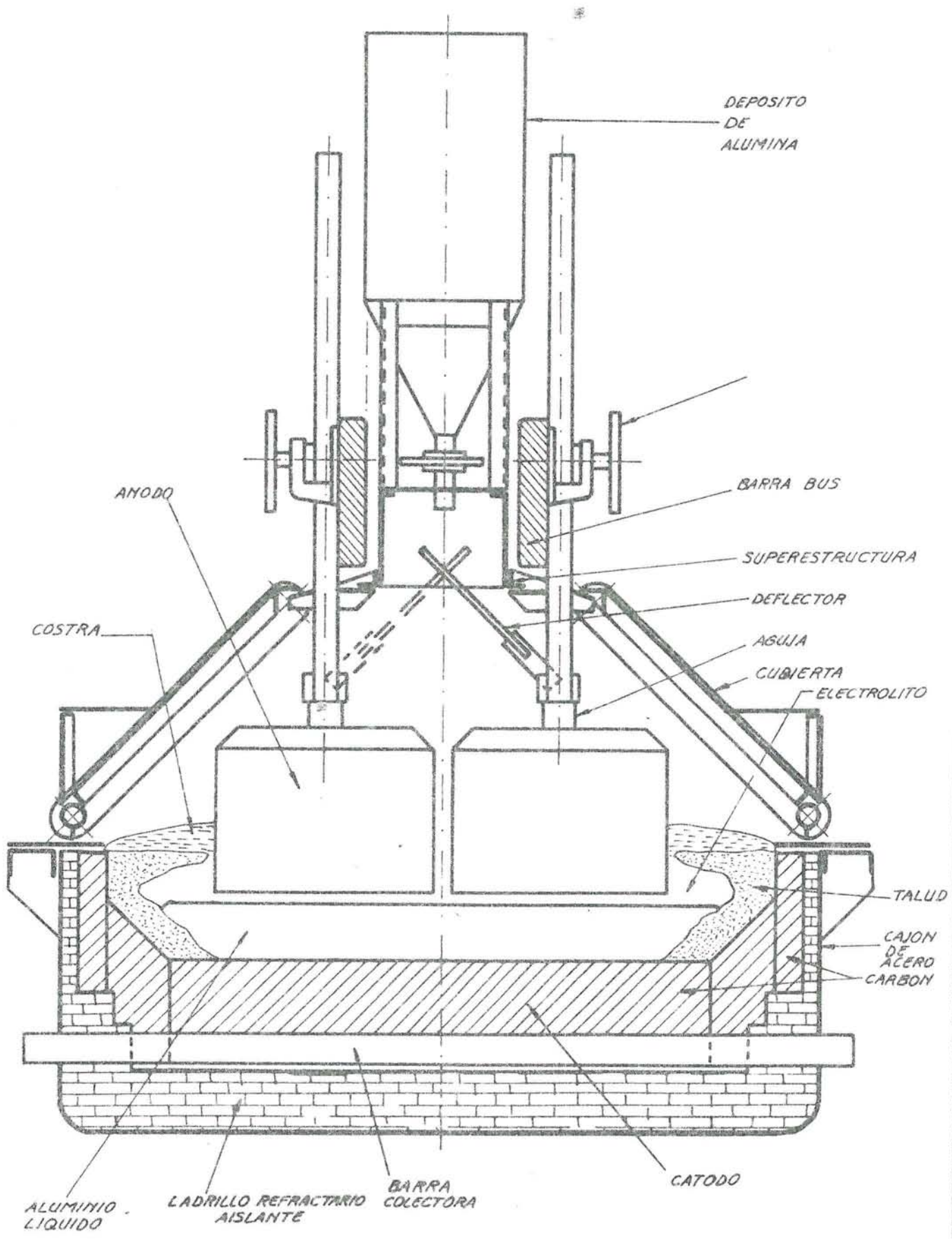


FIG. 68

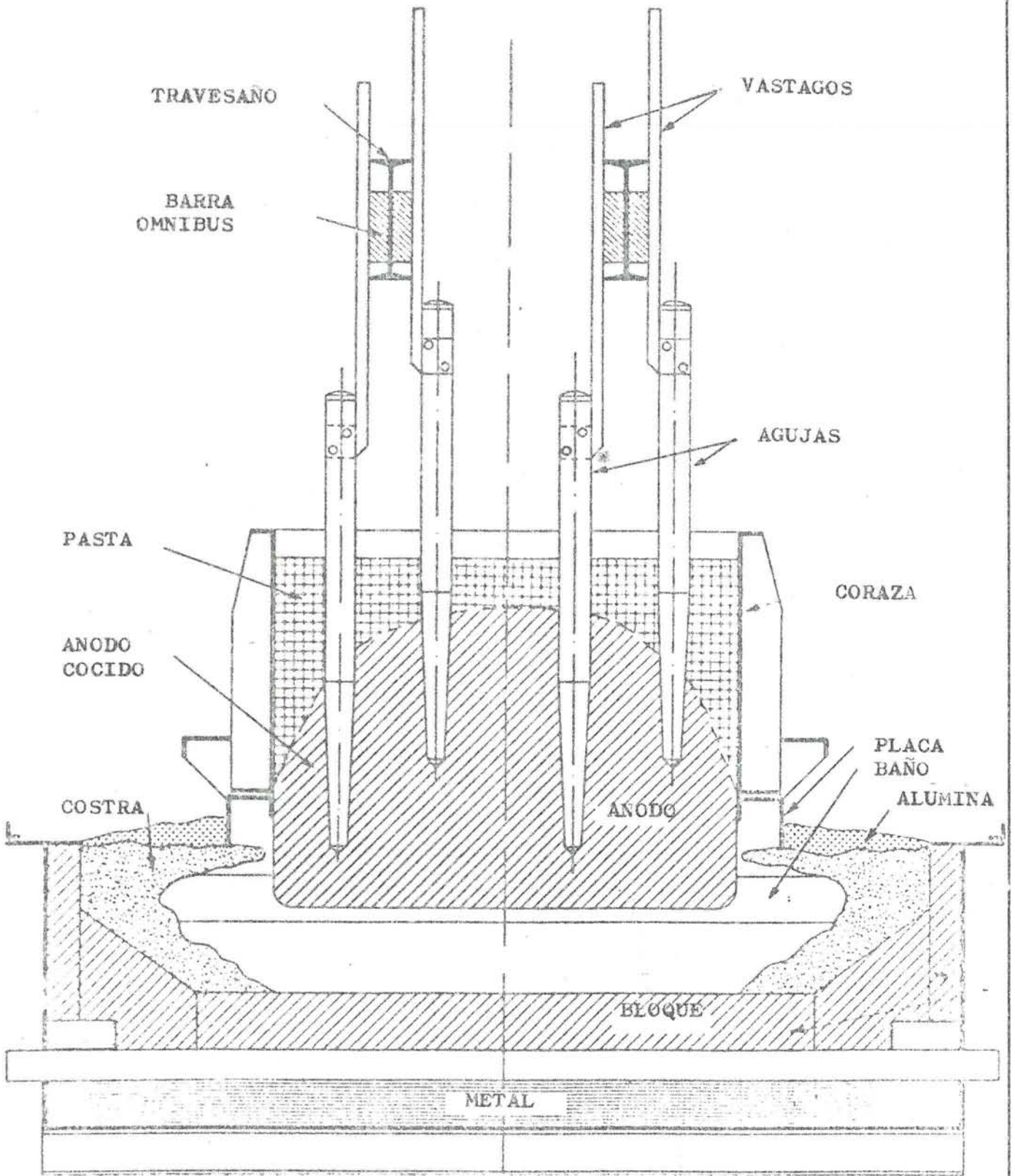
La propia temperatura del proceso origina la fusión, destilación - parcial de la brea y cocción de la pasta, formándose el ánodo cocido. La entrada de corriente a la cuba se realiza por medio de unos conductores de acero, denominados agujas, que se insertan en la - pasta. Según que la implantación de estas agujas sea vertical u - oblicua estamos ante el denominado diseño "Söderberg de agujas ver- ticales" o "Söderberg de agujas horizontales"; este último en pro- gresivo desuso (Fig. 69 y 70).

Tanto en el caso de las cubas precocidas como en el de las Söder- berg, es necesario proceder periódicamente, según un ciclo presta- blecido, a la sustitución de los ánodos o de las agujas por otras, a fin de evitar que el consumo de ánodo diario haga aparecer los - conductores metálicos en la interfase ánodo-electrolito.

La alúmina que se disuelve en el electrolito se precalienta deposi- tándola en la costra, o capa de baño fundido que se forma en la su- perficie del canal periférico. Por medio de martillos neumáticos - la costra se rompe periódicamente alimentándose así la cuba en alú- mina. Si la cantidad introducida de ésta es superior a la que nece- sita la cuba para verificar el proceso electrolítico normalmente, la celda resulta sobrealimentada, formándose depósitos de alúmina y baño solidificado en el cátodo.

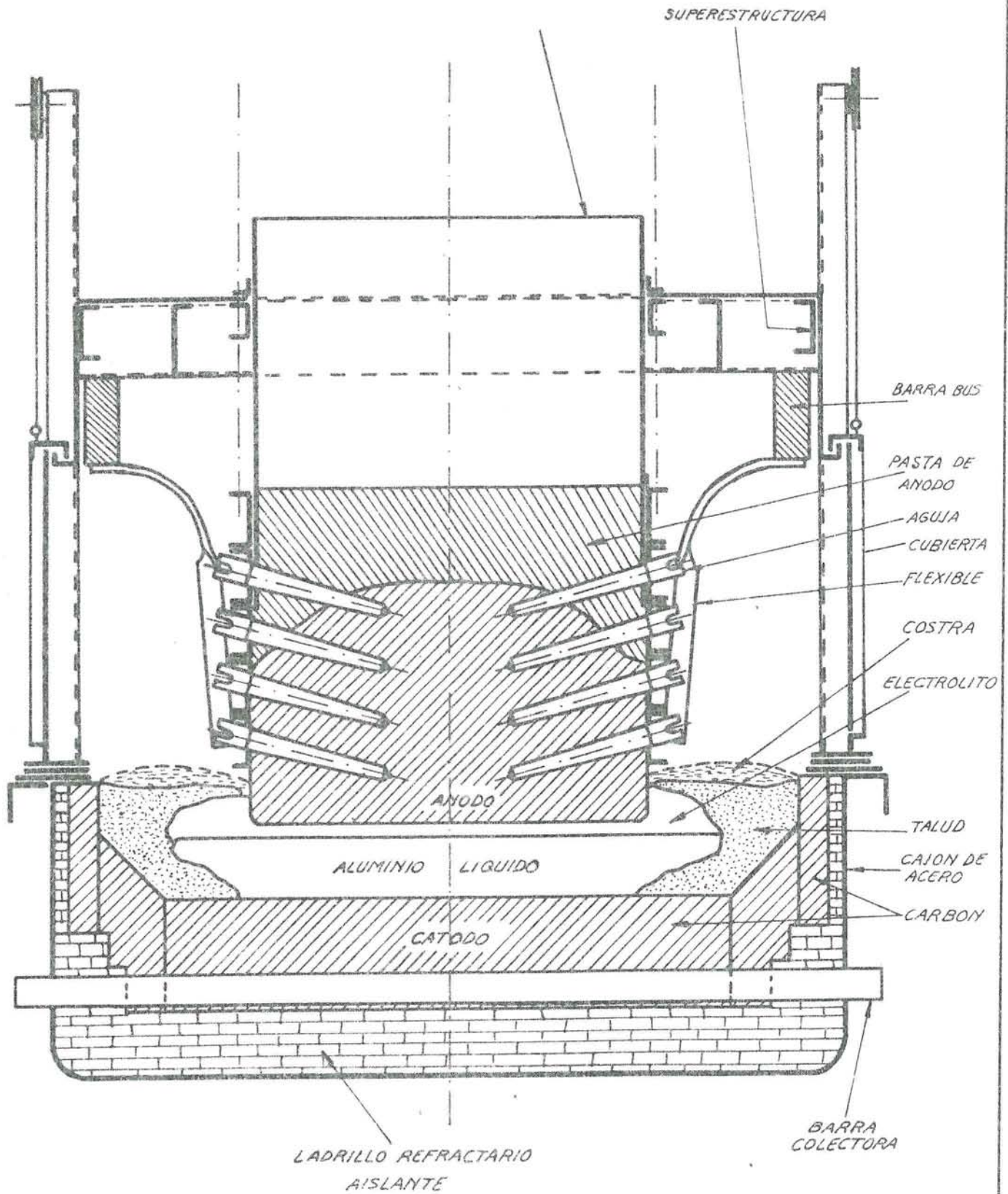
Industrialmente, el efecto anódico o embalaje es el medio de con- trol utilizado para conocer la concentración de alúmina en la cel- da, ya que a las densidades de corriente industriales éste se pro- duce aproximadamente para un 2% de  $Al_2O_3$ .

El aluminio producido se deposita en el cátodo, ya que se separa - del electrolito por ser menor la densidad de éste. Cada cuba tiene una altura o volante de metal, función tanto del balance térmico - del sistema como del equilibrado magnético de la misma. Una vez al- canzada la altura deseada, se mantiene constante extrayendo la can- tidad que aproximadamente se produce cada día.



CUBA SÖDERBERG DE AGUJAS VERTICALES

FIG. 69



## CUBA SÖDERBERG DE AGUJAS HORIZONTALES

FIG. 70

La distancia interpolar se mantiene dentro de cierto rango mediante el control por ordenador de la pseudo-resistencia de la cuba, - definida como:

$$R = \frac{V - f.c.e.m.}{I}$$

Siendo:

V : Tensión total de la cuba

I : Intensidad

fcem: Fuerza contraelectromotriz, o tensión de pila normalmente -  
1,65V

El diseño de las cubas de electrolisis ha evolucionado, habiendo - aumentado su tamaño a lo largo de los años e incorporado los avances del desarrollo tecnológico experimentado.

Entre la cuba cuadrada de FROGES del año 1888 de 1-1,5 KA que operaba a 3-4 A/cm<sup>2</sup> y consumía 90000 Kwh/Mg y las modernas cubas actualmente en desarrollo de 275 KA, 12-13 Kwh/Kg y 0,7 A/cm<sup>2</sup>, que - incorporan la regulación individual del plano anódico y la alimentación central semi-contínua, quedan toda una serie de generaciones que se fueron mejorando a lo largo de los años, pudiendo observarse en el Cuadro XXVI la evolución de tamaños y consumos específicos de energía.

## CUADRO XXVI

EVOLUCION TAMAÑO DE CUBAS Y CEE

Año	Producción Total $10^6$ Mg/año	Tamaño Típico Cuba (KA)	CEE típico CC Kwh/Mg
1900	0.006	5	28
1930	0.27	20	25
1940	0.78	30	24
1950	1.50	40	20
1960	4.53	80	17.6
1965	6.58	100	16.5
1970	10.25	150	15.5
1975	12.70	150	14.5
1979	15.23	150	14.5
1980	16.3	180	13.5

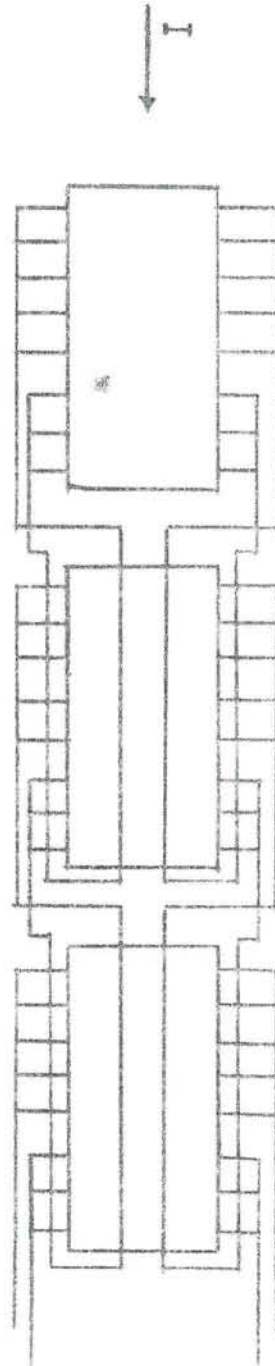
II.2.3. La serie de electrolisis

Las cubas de electrolisis están conectadas en serie, pudiendo agruparse de 140 a 260 cubas en una de ellas.

La corriente alterna que llega a la planta a tensiones de 300-400 KV se transforma en corriente continua en subestaciones de rectificación situadas en la cabecera de las naves de electrolisis. La tensión total de las series oscila de 500 a 900 V, operándose a potencia constante.

Las cubas pueden estar conectadas por los extremos, según el eje longitudinal de las mismas, ver fig. 71, o por los laterales (fig. 72)

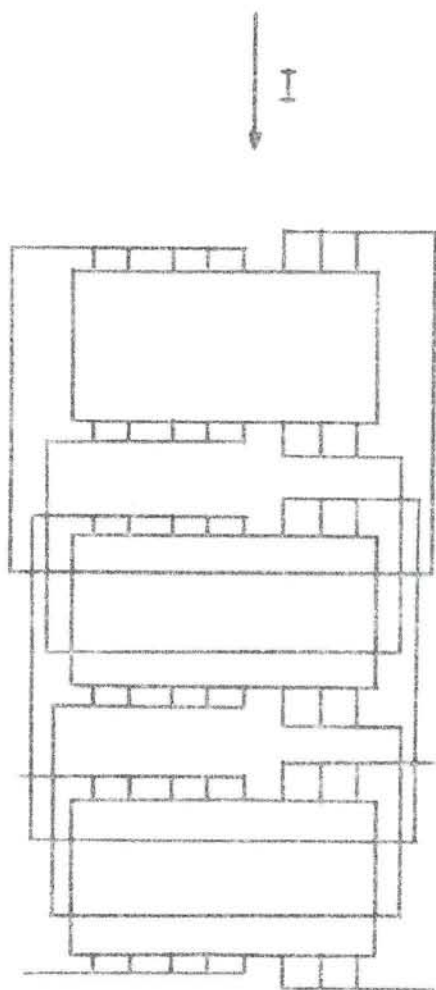
La organización del trabajo es modular, dependiendo la misma del grado de automatización y de la maquinaria de la instalación.



SERIE DE ELECTROLISIS CON CATHAS A LO LARGO

FIG. 71





SERIE DE ELECTROLISIS CON  
CUBAS A TRAVES

FIG. 72

## II.2.4. Calefacción y arranque

### II.2.4.1. Calefacción

La calefacción es el proceso de calentamiento que ha de experimentar toda cuba antes de su puesta en electrolisis. Los objetivos que se persiguen con la misma son:

- Cocción de la pasta de juntas.
- Elevación de la temperatura a fin de limitar el choque térmico producido al añadir el baño.

En el proceso de calefacción hay dos parámetros básicos a controlar, que son:

- Velocidad de calentamiento.
- Temperatura final.

Si la velocidad de calentamiento es excesiva, se producirá un choque térmico y una rápida evolución de volátiles, con la consiguiente pérdida de densidad en la pasta de juntas. La citada velocidad de calentamiento debe ser función de las características de la pasta: Punto de ablandamiento, Rango de temperatura en que evolucionan los volátiles, Temperatura de coquización, etc. Como valor orientativo se puede dar la cifra de 20°C/hora.

La temperatura final de la calefacción debe ser del entorno de 950°C en el centro de la superficie catódica.

Todo proceso de calefacción debe lograr un calentamiento uniforme del cátodo, ya que de no ser así se producirían tensiones por dilataciones diferenciales que disminuirían indudablemente la vida del brascaje.

Entre los sistemas empleados para realizar la calefacción pueden destacarse:

a) Calefacción eléctrica mediante coque

Consiste en disponer una capa resistiva de coque de unos centímetros entre ánodo y cátodo, colocar un shunt que derive parte de la intensidad de la serie y poner la cuba en circuito.

Es un método con el que es difícil obtener repartos catódicos - uniformes. Las posibilidades de control son escasas si no se dispone de un shunt que permita regular el paso de intensidad por - escalones. En su defecto, puede procederse al aislamiento de agujas o ánodos, pero la eficacia de tales medidas es muy escasa.

El proceso de calefacción dura unas 48 horas,

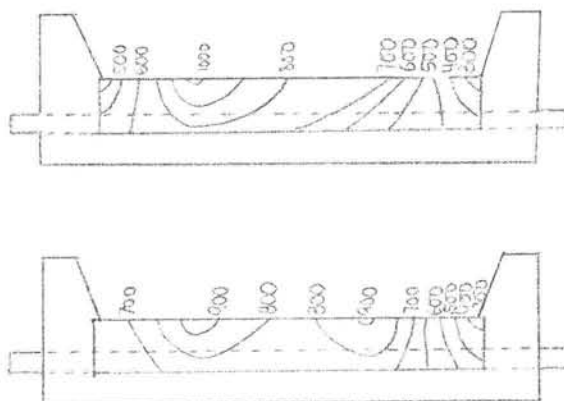
b) Calefacción mediante quemadores

Consiste en el empleo de mecheros de fuel para calentar la superficie del cátodo. Su duración es de 6 a 24 horas.

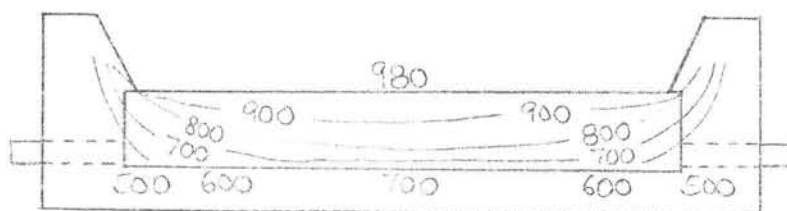
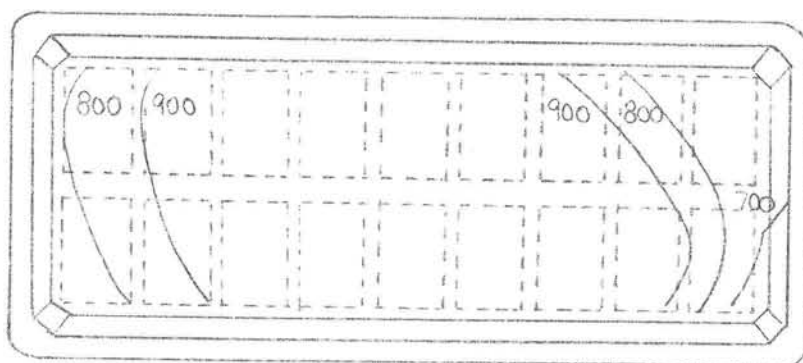
Entre las ventajas apuntadas cabe citar su rapidez y la uniformidad de la distribución de temperatura obtenida; en este sentido puede observarse en la fig. 13 la diferencia entre la distribución de temperatura obtenida mediante la calefacción eléctrica - con coque y la calefacción con mecheros. Entre los inconvenientes se indica el ruido producido y las dificultades que presenta seguir la curva temperatura/tiempo.

c) Calefacción con metal líquido

Otro procedimiento utilizado consiste en la calefacción mediante aporte de metal líquido y posterior empleo del mismo como fluido térmico al poner la cuba en circuito.



Distribución de isotermas en una cuba en la que la calefacción fue eléctrica, empleado coque como elemento resistente.



Distribución de isotermas en una cuba calentada mediante quemadores.

Figura 73

La utilización de este método garantiza una distribución uniforme del calor, dada la alta conductividad térmica del aluminio.

Sin embargo, se produce un choque térmico importante al verter el aluminio en el crisol, con posible formación de fisuras y con siguiente riesgo de perforación. Igualmente, el tiempo de calefacción es largo: 3-4 días.

Por último, hay quien arranca las cubas sin realizar el proceso de calefacción, con la consiguiente disminución en la vida del cátodo.

#### II.2.4.2. Arranque

Una vez que ha concluido el proceso de calefacción, la cuba está preparada para su puesta en electrolisis.

Normalmente, el arranque consiste en la introducción de baño líquido en la cuba, que es mantenida durante cierto tiempo ( 2 horas) a una tensión superior a 10 V. para fundir la criolita sólida que se aporta. Al cabo de unas horas de terminado el arranque se procede a la introducción del metal, en una cantidad próxima al volante de la cuba. La citada introducción del metal se realiza entre 6 y 24 horas después del arranque, como norma general.

En el caso de que haya utilizado coque en la calefacción puede procederse a la extracción del mismo antes del arranque, lo que exige el cortocircuitado de la cuba, o arrancar directamente escoriando la cuba cuando lo precise.

Durante los primeros días de marcha la tensión es superior a la normal, la altura de metal es inferior a la estándar y la composición del baño menos ácida; lo que favorece una marcha caliente, necesaria para elevar la temperatura del sistema, pero al mismo tiempo -

disminuye el rendimiento de corriente.

La tendencia actual consiste en normalizar la marcha de la cuba lo antes posible, con objeto de que la misma entre en producción y tratamiento estándar en el tiempo mínimo. En el pasado se propugnaba el mantenimiento de una marcha con baños básicos durante el primer mes de operación, para ir luego remontando hasta la acidez normal lentamente. Se decía que ello favorecía la penetración de sodio en el brascaje, que a su vez tenía el efecto favorable de hinchar los bloques de carbono y sellar posibles fisuras. Tal razonamiento, nunca avalado por resultados de vidas de cubas que lo confirmasen, no puede ser mantenido. Por ello, ante la falta de una evidencia experimental, ya no se propugna la marcha inicial con baños básicos, sino simplemente neutros en el arranque para comenzar el aumento de acidez a un ritmo aproximado de 1 punto cada cinco días.

Como orientación puede afirmarse que al cabo de un par de meses de marcha los parámetros básicos: metal, baño y acidez se sitúan en sus valores normales, la cuba presenta taludes y está en producción normal, realizándose en ella todas las operaciones estándar.

#### II.2.4.3. Operación normal

##### II.2.4.3.1. Composición del baño. Formación de taludes.

La composición del baño ha de ser tal que teniendo una buena solubilidad de alúmina maximice el rendimiento de corriente, permitiendo trabajar a la temperatura mínima compatible con la existencia del calor necesario para la disolución de la alúmina. Todo ello manteniendo un volumen líquido del mismo suficiente, que no es otro que el necesario para procurar una buena inmersión del ánodo en él ( 10 cm)

El primer papel del electrolito es disolver la alúmina, para lo cual se precisa una cantidad, composición y temperatura del mismo adecuadas.

La cantidad correcta se cifra, aproximadamente, en una altura mi tad de la altura del metal. Si no hay cantidad suficiente, la alúmina se depositará en el cátodo con mayor facilidad, ya que la masa total de alúmina capaz de disolverse en el baño será fun ción del límite de solubilidad de éste y de su volumen.

La composición, además de favorecer el rendimiento de corriente y la conductividad debe facilitar la solubilidad de alúmina. Con seguir los tres objetivos es imposible, ya que los aditivos normalmente afectan de forma diferente a las tres propiedades citadas y lo que es bueno para una no lo es para otra, o viceversa. Por tanto es un problema en el que se impone claramente una solu ción de compromiso.

Dicha solución se sitúa en los baños de criolita con un exceso de fluoruro de aluminio entre el 6-8% y un fluoruro de calcio en tre el 6-4%. Mayores concentraciones de fluoruro de aluminio sólo serían recomendables en aquellas instalaciones que posean sis temas de picado central, puntual, semi-contínuo y en los que los rendimientos de captación y lavado de gases sean superiores al 96%.

Los baños no convencionales, por ejemplo, aquéllos en los que se adicionan carbonato de litio, persiguen disminuir los niveles de emisión de flúor bajando la temperatura de fusión del electrolito. Al mismo tiempo se consiguen otras ventajas, como un posible ahorro energético, etc.

En cuanto a la temperatura, debe ser suficiente para mantener el volumen de baño deseado con un perfil de talud correcto.

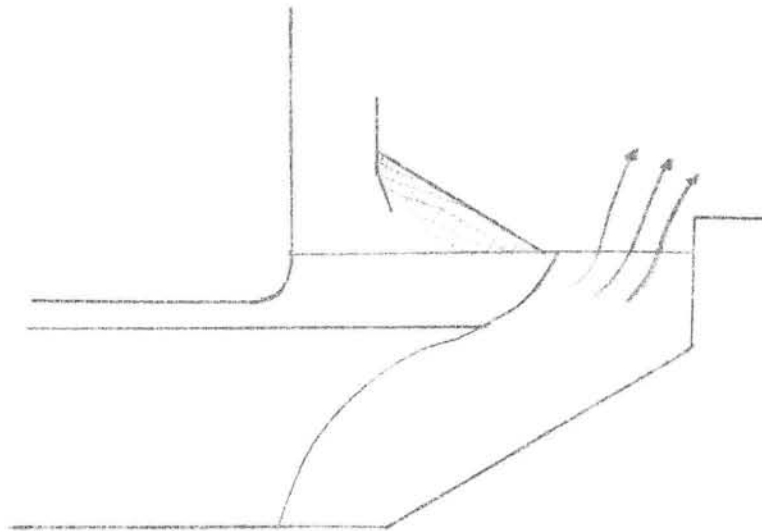
PERFIL DEL TALUD

FIG. 74



El mecanismo de formación del talud es uno de los aspectos más interesantes y controvertidos en la práctica industrial.

En primer lugar hemos de comenzar diciendo que hay acuerdo en lo que se refiere a la conveniencia de la existencia del talud, tanto por su efecto protector del brascaje como por la limitación que ejerce sobre la formación de componentes horizontales de la corriente, nefastas para el rendimiento de corriente. Por otra parte el talud constituye, en las cubas de picado lateral, un regulador de la entrada de alúmina muy eficaz. El perfil de talud que podemos calificar como óptimo, volvemos a insistir: en una cuba de picado lateral, es el representado en la fig. 74. Tal y como puede apreciarse presenta un punto de inflexión o pequeño palier, beneficioso para aumentar el tiempo de residencia de la alúmina en el baño y evitar que se deposite directamente en el cátodo. Por otra parte, este palier, en la gran mayoría de los diseños, es consecuencia de la diferencia en los coeficientes de transmisión de calor metal-talud y metal-baño, obteniéndose por tanto por diseño.

El mecanismo de formación de los taludes puede explicarse a la luz de los diagramas de fase. Sin embargo, no se debe olvidar que éstos se obtienen en el laboratorio en condiciones de equilibrio, que distan mucho de ser las que se dan en las cubas industriales. Normalmente, en la formación del talud intervendrán -- pues dos procesos diferentes, a saber:

- Solidificación lenta del baño o fusión del talud en condiciones próximas a las de equilibrio.
- Depósito o fusión del baño solidificado alrededor de las partículas de alúmina introducidas en la cuba.

El primero de los procesos puede explicarse a partir de los diagramas de fase, con la limitación que impone la falta de dimensiones para representar el sistema real. Por ello, razonare--

mos sobre una familia de diagramas criolita-alúmina para diferentes concentraciones de fluoruro de aluminio y una concentración constante de fluoruro de calcio (Fig. 75)

Consideramos que la composición global del sistema es la correspondiente a la línea de puntos, y que el exceso de fluoruro de aluminio es tal que corresponde a un ratio 1.2. (exceso del 8% de  $AlF_3$ )

Para las temperaturas superiores a  $965^{\circ}C$  (punto A) todo el sistema estará en fase líquida, es decir se carecerá de talud totalmente. A  $960^{\circ}C$  (punto B), coexistirán sólido y líquido en la proporción BC/AB, es decir, habrá mas fase líquida que sólida: el talud será escaso. El sólido cristalizado será criolita, mientras que la fase líquida tendrá la composición correspondiente al punto C. El líquido habrá aumentado su concentración en alúmina.

El límite de solubilidad de la alúmina en el electrolito a  $960^{\circ}C$  viene dado por la intersección de la isoterma de  $960^{\circ}C$  con la línea de solidus hipereutéctica: en el caso que nos ocupa 7,1%. Puede apreciarse que a medida que desciende la temperatura el límite de solubilidad de la alúmina en el electrolito disminuye, pasando por ejemplo de 7,8% a  $970^{\circ}C$  a 7,1 a  $960^{\circ}C$ . A  $950^{\circ}C$  se obtendría la solidificación total del electrolito. Todo el razonamiento efectuado se refiere a los efectos de una disminución de temperatura a concentración de fluoruro de aluminio constante.

Consideramos ahora un hipotético estado de equilibrio a  $960^{\circ}C$  del sistema antes referido. Como ya indicamos, tendremos un equilibrio sólido-líquido en el que las proporciones de ambos estarán en la relación BC/DB. Si añadimos fluoruro de aluminio, hasta situarnos en una relación criolitaria (ratio) de 1,1 y mantenemos la temperatura constante así como la proporción criolita-alúmina, estaríamos situados en el punto B, lo que nos indica que el talud habría

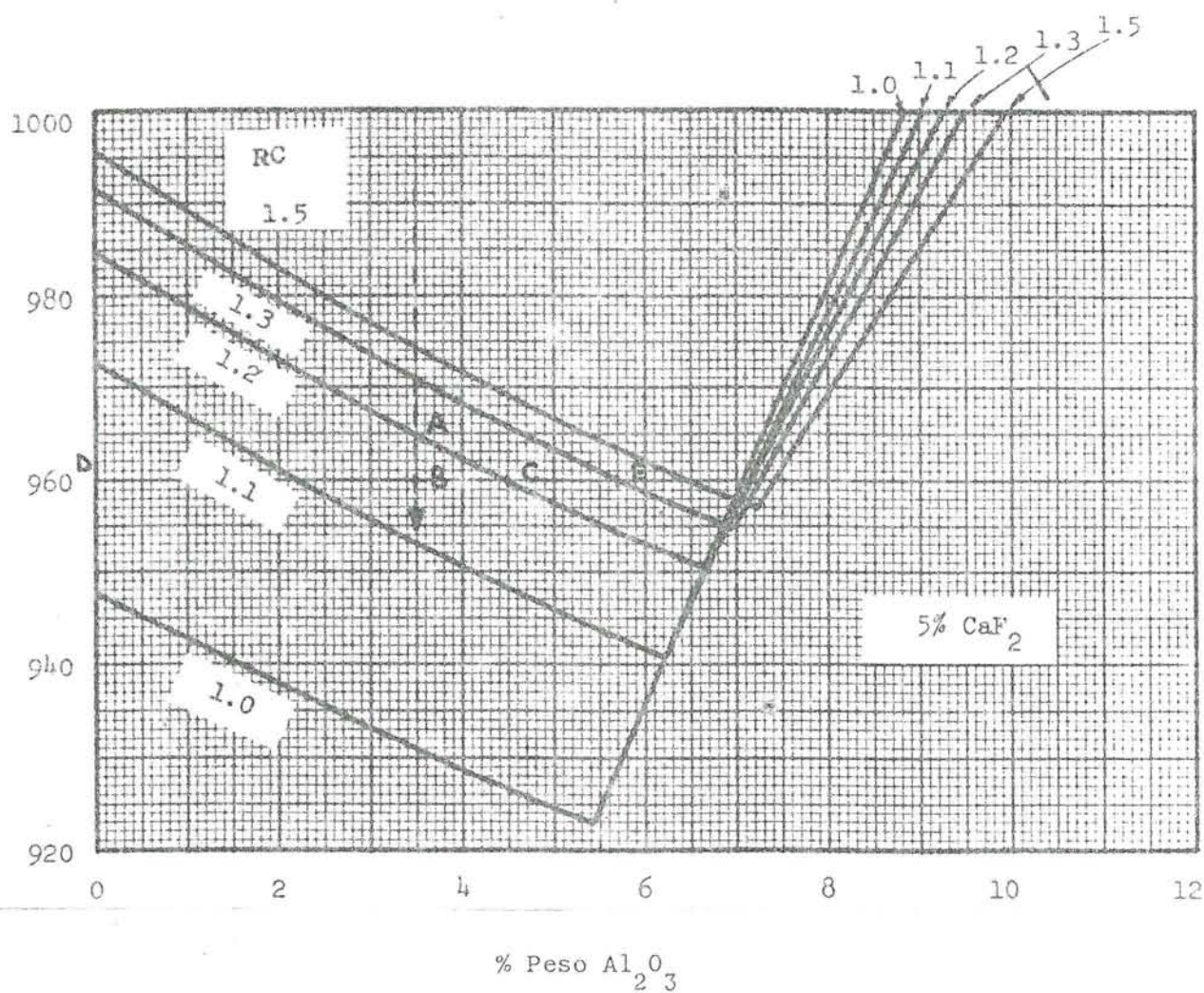


Figura 75

fundido y todo el sistema estaría en fase líquida. A la inversa, si en las mismas condiciones añadimos fluoruro sódico, para disminuir la acidez y situarnos en un ratio 1,3; el talud aumentaría, siendo entonces la proporción BE/BD.

Queda por tanto claramente expuesto el controvertido papel del fluoruro de aluminio.

En una cuba industrial real las variaciones de la temperatura vendrán acompañadas de la variación de la composición del baño, por lo que los efectos observados serán la síntesis de lo anteriormente expuesto. Sin embargo, no hemos de olvidar que la validez de los diagramas de equilibrio en cubas industriales es cuestionable, por lo que la cuantificación de los efectos y las co--

rrelaciones temperatura-composición deben utilizarse con gran precaución.

Con relación al segundo de los procesos, depósito de los aglomerados baño-alúmina formados al picar la cuba, cabe señalar que tiene una gran importancia en la formación y geometría del talud. Dichos depósitos entran a formar parte de la estructura del talud, lo que explica la existencia de alúmina en el mismo, así como de fluoruro de calcio y fluoruro de aluminio. Por otra parte constituyen un sumidero de calor, al absorber la fusión de la criolita que rodea a las partículas de alúmina, y el calentamiento y disolución de ésta, un calor que de otra forma se emplearía en fundir taludes. De ahí que cuando las cubas retrasan el embalaje se produce una fusión parcial de taludes. Este fenómeno se observa también en las cubas de picado central, tal y como queda patente en la Fig. 76 comparada con la Figura 74.

#### II.2.4.3.2. Picado y carga de alúmina

Por ser un proceso continuo, la alúmina se consume a un ritmo constante sin solución de continuidad. De acuerdo con lo que afirmamos en el apartado relativo a la tensión de la cuba, sería deseable mantener una concentración constante de alúmina en el electrolito. Este objetivo sólo es alcanzable con un sistema de picado semi-continuo, tal como el desarrollado en las últimas generaciones de cubas precocidas.

Si consideramos que un ciclo es el espacio de tiempo transcurrido entre dos embalajes y que se pica la cuba entre ambos, la evolución teórica y real de la concentración de alúmina en función del tiempo serían las representadas en la Fig. 77.

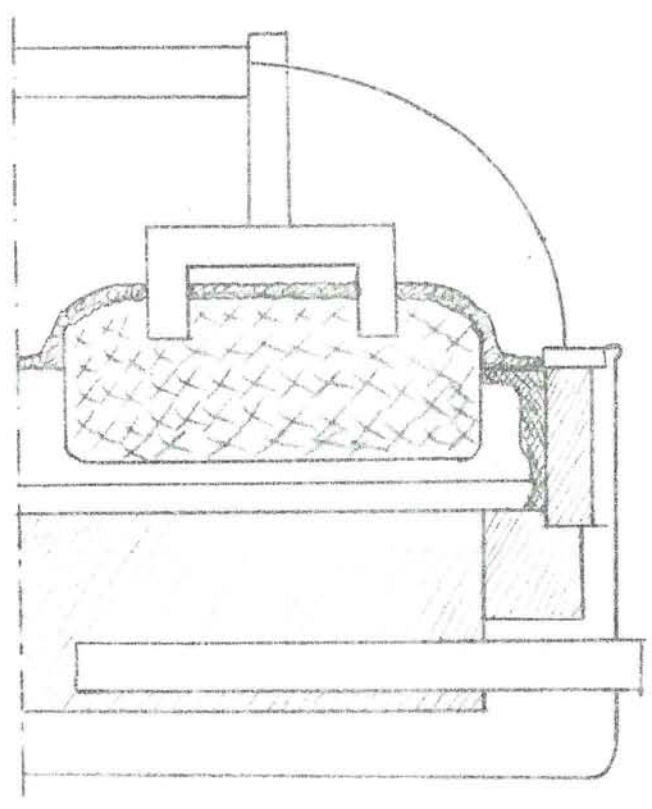


Fig. 76

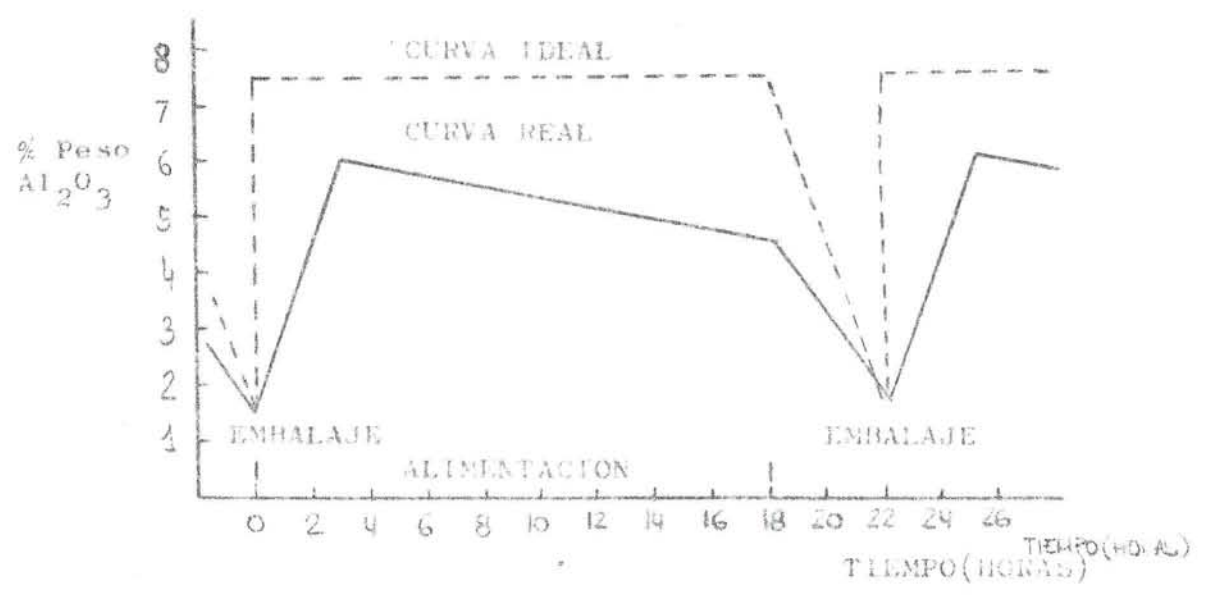
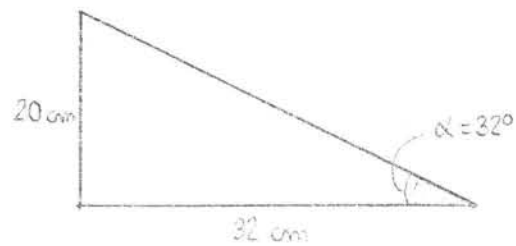


Fig. 77

Tal y como puede apreciarse, el aumento real de la concentración de alúmina en el electrolito sería inferior al teórico, alcanzándose el máximo con posterioridad al momento del picado. Esta tendencia observada se debe a que no toda la alúmina introducida se disolvería al instante, sino que una buena parte de ella quedaría depositada sobre el talud o al pie del mismo. La concentración de alúmina en el baño descendería más lentamente que según el cálculo teórico, debido al fenómeno de autoalimentación. Dicho fenómeno no es otro que el de fusión del baño que rodea a las partículas de alúmina, saturación del mismo en alúmina y subida de éste hasta el electrolito, dada la diferencia de densidades existente entre el baño líquido y el metal. Así mismo, parte de la alúmina depositada en el cátodo alcanzará el baño al ser arrastrada por los movimientos de metal.

La alúmina que no se redisuelve tiende a formar depósitos sólidos en la superficie de los bloques de carbono. Dichos depósitos suelen comenzar normalmente en la periferia de la cuba, sobre todo en las cabezas que es la parte más fría. Como consecuencia, los taludes avanzan y se modifica su pendiente, siendo cada vez más tendidos, pudiendo llegar a perderse el talud a nivel del baño y en el peor de los casos alterar el paso de corriente en la cuba, que debe ser de ánodo a cátodo y lo más vertical posible. Para evitarlo debe procurarse que la cantidad de alúmina introducida en la cuba sea la necesaria, pero no más, y que la temperatura e inercia térmica del sistema sean suficientes para suministrar el calor de disolución de la alúmina.

A modo ilustrativo puede calcularse que una cuba que produzca 850 Kg Al/día consumirá 69 Kg  $Al_2O_3$ /hora. Considerando que el esquema de picado sea: cuatro preventivos y embalaje, la cantidad de alúmina necesaria sería de 35 Kg. por metro lineal de cuba. Si la alúmina tiene un ángulo de talud de  $32^\circ$  y una densidad de 1,04, debería formar un prisma de sección triangular tal y como la dibujada.



En cubas Söderberg, considerando una distancia baño-placa de unos 8 cm., equivaldría a cargar hasta media placa con la cuba bien barrida.

Es importante que la carga de alúmina sea la correcta, ya que ésta influye tanto sobre la cantidad introducida en la cuba como sobre las pérdidas térmicas, especialmente en las cubas precocidas. La alúmina constituye un calorifugado importante, que ha de controlarse. Como norma general debe de barrerse bien para favorecer las pérdidas térmicas en la zona de formación del talud (Fig. 78)

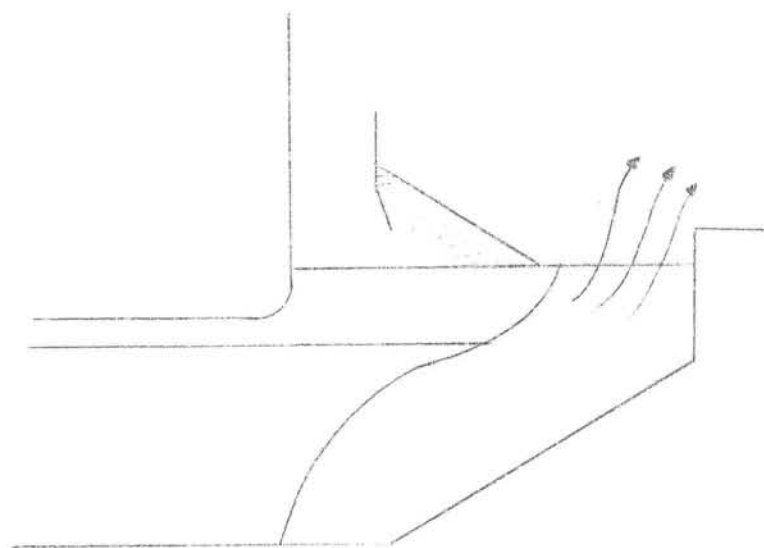
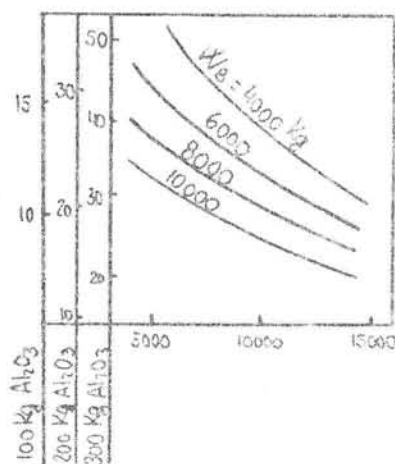


Fig. 78

El picado debe realizarse junto al ánodo o placa de desgaste, ya que es ahí donde existen las mejores condiciones de disolución: temperatura. La alúmina se consume en el espacio interpolar, debiendo por tanto introducirse en la zona más próxima al mismo. El picado atrás sólo se realizará en casos especiales: cubas que derivan, recomendándose entonces proceder a la realización de un barraje de costras y a la averiguación de las causas por las que la cuba deriva, atajándolas.

La introducción de alúmina en la cuba origina un descenso de la temperatura de la misma, ya que es preciso suministrar el calor necesario para elevar su temperatura hasta la del electrolito y aportar el calor de disolución. En la Fig. 78bis se representan las variaciones máximas de temperaturas que cabe esperar se produzcan al introducir diferentes cantidades de alúmina en el sistema, en función de la masa de baño y metal que tenga la propia cuba.



Variaciones teóricas de temperatura después de introducción alúmina.

Fig. 78 Bis

Las variaciones consideradas deben entenderse como valores máximos, es decir, que en la realidad serán inferiores a los representados en la citada figura. Los valores experimentales son -- aproximadamente mitad de los citados. En cualquier caso, el gráfico ilustra acerca del importante efecto térmico que tiene el picado. Si como citamos anteriormente, de cara a obtener el RC -- máximo es aconsejable marchar a la temperatura mínima posible, -- se comprenderá que el citado mínimo es aquel que permita absor--



ber la caída de temperatura asociada a la introducción de alúmina sin que la marcha de la cuba se desajuste. De ahí la importancia que tiene el desarrollo de los sistemas de picado central-semicontinuo, que obvian las grandes variaciones de temperatura al introducir cantidades de alúmina muy pequeñas, del orden de 1-1,5 Kg.  $Al_2O_3$ /picado.

#### II.2.4.3.3. Parámetros de marcha

Toda serie de electrolisis tiene unos parámetros de marcha, los - cuales en unas circunstancias determinadas, que pueden ser distintas para cada instalación y variables en el tiempo, dan lugar al costo mínimo. El primer objetivo que ha de alcanzarse, por tanto, es determinar cuáles son los citados parámetros, una vez definidos los datos de partida, que son: costos materias primas, energía, brascaje, mano de obra y servicios; así como las posibilidades de la instalación.

Ciñéndonos a los parámetros de marcha, se consideran como tales - tres fundamentales, a saber: Intensidad, Tensión y Altura de metal. Por último, pero no por ello olvidados, están la composición del baño y altura del mismo. Los cinco parámetros señalados tiene influencia sobre el equilibrio térmico del proceso: Intensidad y Tensión determinan la potencia aportada a la cuba; la altura de - metal influye en la evacuación de calor; la composición del baño afecta a la forma del talud y RC, y por último la altura de baño, además de ser fundamental en la disolución de la alúmina, es un - volante térmico que afecta al equilibrio del sistema, papel este último al que no se le da la importancia debida.

Por supuesto que existen otros parámetros en el proceso, entre - los cuales podríamos citar, sin hacer una enumeración exhaustiva, los siguientes: cota de arranque de agujas, ciclo de agujas o de ánodos, frecuencia de la colada, etc.; y por extensión todo aquel

llo que es susceptible de cambio sin modificar el diseño de la cuba. Sin embargo no entraremos en discusión acerca de los mismos

Igualmente, no se ha de olvidar que en el proceso intervienen unas materias primas: coque, brea y alúmina, que influyen en el mismo, y que por tanto condicionan los parámetros de marcha.

Valga todo ello para afirmar que los parámetros de marcha de una instalación no son permanentes, sino que han de evolucionar según lo haga el entorno, y por lo dicho: el citado entorno se refiere tanto a la variación de los mercados y costos como a las materias primas que se utilizan. Precisamente si no se está preparado para responder rápidamente a las condiciones cambiantes que prevalecen en la situación mundial actual, difícilmente se conseguirá el objetivo de producir al costo mínimo.

Centrándonos en los cinco parámetros básicos de marcha cabe afirmar lo siguiente:

- Intensidad

Toda serie de electrolisis se diseña para que marche a una intensidad determinada, horquillada dentro de un intervalo de valores posibles. En principio han de ser los condicionantes externos al servicio de producción quienes determinen cuáles son los valores, dentro de los técnicamente posibles, que mejor se adecúan a la estrategia de la empresa (máxima producción o mínimo consumo específico energía).

Cualquiera que sea la intensidad de marcha estándar, es un parámetro que puede modificarse en función de las variaciones térmicas de la serie. Sin embargo, ha de tenerse gran precaución con

la misma, y como principio general diríamos que los movimientos de intensidad han de ser un recurso "in extremis". Este criterio general excluye naturalmente las ligeras variaciones, de uno y otro signo, alrededor del estándar. Como en todo proceso sometido a control, lo preocupante son las tendencias definidas, que normalmente indican la existencia de una descorrección cuya causa debe ser detectada.

Es obvio decir que las variaciones de intensidad afectan a todas las cubas de la serie.

#### - Tensión

Se puede comprender que cada cuba tendrá una tensión óptima, que será función de sus caídas óhmicas y del resto de componentes que constituyen la tensión total de la misma.

Las caídas óhmicas son variables en el tiempo y aunque los métodos de control traten de detectar las desviaciones y corregirlas, hay componentes, tales como la caída catódica, cuya uniformización es imposible por ser función, entre otros factores, de la vida de la cuba.

Una vez fijada la composición del baño, la temperatura de marcha, la distancia interpolar deseada y los valores medios de las caídas en línea, anódica y catódica, se puede definir una tensión de regulación base. Con "tensión de regulación base" queremos decir que es la tensión media aconsejable para la serie, pero que habría de ajustarse cuba a cuba, en función de las caídas anódica y catódica de la cuba en cuestión.

La tensión, a diferencia de la intensidad, es un parámetro modificable cuba a cuba y que por tanto tiene en sí mismo un potencial de ajuste de las desviaciones individuales importante. La eficacia de los incrementos de tensión, a nivel de cuba, para corregir si--

tuaciones de fondos sucios o cubas frías ha sido demostrada en múltiples ocasiones. Lo que ya no es tan obvio es el resultado de las bajadas de tensión en situaciones de calentamiento. Muy probablemente, se precise marchar con tensiones de regulación holgadas para que esta medida sea efectiva.

Una posible vía de desarrollo del proceso lo constituye la intervención de la tensión como parámetro regulador del equilibrio térmico a nivel de cuba individual, papel que hasta el momento ha venido desempeñándose prácticamente por el metal.

#### - Altura de metal

La altura de metal es el regulador del equilibrio térmico del sistema por excelencia. El metal de la cuba, además de esta primera misión ya citada ejerce el papel de compensador de los posibles efectos magnéticos producidos al interaccionar las componentes verticales del campo magnético con las horizontales de la corriente. Este papel puede explicarse intuitivamente diciendo que a igualdad de fuerza actuante, cuanto mayor sea la masa a mover menores serán los desplazamientos. En cubas Söderberg, cuyo diseño y posibilidades son inferiores a las de las Precocidas, los efectos magnéticos son más importantes, por lo que se precisa compensarlos con mayor altura de metal.

Cada cuba tendrá su altura de metal de consigna, determinada en función de sus condiciones particulares.

Por ejemplo, las cubas con el cátodo deformado no podrán tener la misma altura de metal que las cubas jóvenes, pues indefectiblemente las primeras tenderían a ensuciar su fondo, especialmente las cabezas que es la zona en la que existiría mayor altura de metal.

Este parámetro, al igual que la tensión, puede ser modificado a nivel de cuba.

La eficacia del metal como regulador térmico es indudable, aunque todo el mundo sabe igualmente lo lento y costoso que puede ser restablecer el equilibrio térmico de una cuba caliente. En este sentido, pensamos que la utilización de metal sólido en lugar de líquido debe considerarse de cara a mejorar el rendimiento de la utilización del metal en los casos que se desee enfriar una cuba determinada.

#### - Composición del electrolito

La composición del baño, tal y como vimos, influye sobre las propiedades químico-físicas del mismo y por tanto debe fijarse la que se estime adecuada.

En función de las características de la alúmina debe ajustarse la temperatura de marcha y la composición del baño. En principio, para alúminas que disuelvan mal se recomienda marchar algo más caliente y reducir los aditivos al entorno del 6-7% de  $AlF_3$  y 4% de  $CaF_2$ , mientras que para aluminas de mejores características (10-15%  $\phi$ ; 50-55 m<sup>2</sup>/g; 6-7% / 44 ; 0,4-0,6 LOI) puede marcharse a menor temperatura con composiciones del orden 7-8%  $AlF_3$  y 5-7%  $CaF_2$ .

#### - Altura de baño

En términos generales, la altura de baño recomendada es mitad de la altura de metal para las cubas Söderberg, y del orden de 15-16 cm. para las cubas Precocidas.

La altura de baño, además de influir sobre la disolución de la alúmina, constituye también un elemento importante del balance térmico de la cuba. Puede comprenderse que no es lo mismo mantener a 965°C una masa de 3 Tm. que otra de 5 Tm. En una cuba que

disminuya la altura de baño cabe esperar un aumento de la temperatura y la fusión de los taludes a nivel del mismo.

El método de trabajo a seguir para determinar los parámetros de marcha de una instalación consiste en la formulación de una hipótesis de trabajo, relativa a los parámetros fundamentales aquí enunciados, en la materialización de los mismos y en la observación y análisis de los resultados obtenidos, cerrando en su caso el bucle con la reconsideración de los parámetros inicialmente fijados.

#### II.2.4.3.4. Regulación de tensión por ordenador

La utilización del ordenador en una serie de electrolisis responde a la necesidad de mantener bajo control la tensión de las cubas. Hasta que se desarrolló esta aplicación del ordenador, se precisaba regular a mano periódicamente la tensión de cada cuba, lo que daba lugar indudablemente a un control de la tensión mucho menos eficaz que el que puede lograrse hoy día.

La filosofía del control reside en la comparación de la pseudo-resistencia real de la cuba, medida por el ordenador, y la pseudo-resistencia patrón que tiene definida cada cuba. Esta pseudo-resistencia patrón la determina el jefe de taller y puede ser diferente para las distintas cubas de la serie.

La pseudo-resistencia se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$R = \frac{V - 1,65}{I}$$

siendo:

R = pseudo-resistencia

V = tensión total de la cuba

1,65 = fuerza centroelectromotriz de la cuba, considerada constante e igual para todas las cubas.

I = intensidad de la serie

Si la diferencia entre  $R$  medida y  $R$  patrón supera un determinado valor previamente fijado, y que constituye uno de los parámetros del sistema de regulación, el ordenador envía una orden de movimiento del plano anódico en el sentido necesario para compensar la desviación detectada.

Ahora bien, del análisis de la expresión se deduce que cualquier variación en la tensión total,  $V$ , ocasiona una variación en  $R$  y que si la diferencia  $R$  medida- $R$  patrón es superior a la tolerada, se produce una variación de la distancia interpolar, como consecuencia de la orden dada por el ordenador para corregir la desviación. Quiere ello decir que el ordenador actúa ciegamente, sin discernir cuál es la causa que produjo la desviación de la tensión, lo que puede llevar a tomar decisiones en el sentido opuesto al correcto. Por ejemplo: un aumento de la caída anódica ocasiona un aumento de la tensión y en consecuencia el ordenador baja el plano anódico para compensar el aumento de la tensión. La consecuencia es la disminución de la distancia interpolar.

Ante estas limitaciones se utiliza un criterio restrictivo para filtrar las órdenes, sobre todo en lo que se refiere a movimientos de bajada del plano anódico. Este filtro está constituido por limitaciones en el tiempo de actuación de los gatos de travesaño, tiempo mínimo entre dos órdenes del mismo tipo, etc.

En este momento vuelve a ser oportuno repetir la importancia que tiene lograr una buena inmersión del plano anódico en el baño, ya que de no ser así aumentará la caída en el contacto, se producirá un incremento de la tensión, y el ordenador bajará el plano anódico disminuyendo la distancia interpolar. Puede comprobarse fácilmente la disminución de la tensión que se observa al introducir una bolsa de baño líquido en una cuba que tenga su ánodo a ras de baño.

El ordenador, además de controlar la tensión de la cuba, permite asignar tratamientos temporales compensatorios del incremento de tensión producido en el arranque de agujas, tratar las cubas con inestabilidad, disponer de una información de gran utilidad para la conducción del proceso, etc. En los sistemas más desarrollados puede controlar el picado y carga de alúmina, atender el desembalado automático de las cubas; sin que esté lejano el día en el que pueda tomar decisiones relativas a la conducción del proceso mediante la utilización de los oportunos algoritmos.

#### II.2.4.3.5. Controles de fabricación

El proceso de electrolisis de la alúmina es por naturaleza multivariable y presenta además dificultades claras de toma continua de datos por la alta temperatura y lo corrosivo del medio en el cual se realiza. Por esto ha de hacerse especial énfasis en controlar - al menos los parámetros fundamentales.

Como controles permanentes destacamos: Intensidad, Altura de metal, Composición electrolito, Caída anódica y Caída catódica. En cubas Söderberg la cota de arranque de agujas debe ser objeto de un control especial. No hace falta señalar que el objetivo del control - no es otro que el de mantener los valores citados dentro de una - banda de tolerancia, para lo cual la detección debe completarse - con la corrección adecuada.

El control de la colada individual es uno de los pilares básicos.

La medida de la temperatura mediante termopares de inmersión es - una práctica que permite detectar las cubas que se desvían claramente de su equilibrio térmico. Sin embargo, ha de tenerse la precaución de realizar la medida siempre en el mismo punto y con una profundidad de inmersión constante, ya que en el baño existen gradientes de temperatura importantes, que pueden dar lugar a diferen



cias de hasta 10°C de medir debajo del ánodo a hacerlo en el canal periférico.

Tanto las operaciones de control como los trabajos normales deben ejecutarse de acuerdo con unas prácticas estándar inequívocas que han de actualizarse en función del grado de avance de los conocimientos y de las técnicas de control.

La conducción del proceso obliga a la toma de decisiones, y para que ésta sea correcta se precisa disponer de la información óptima y de una sistemática de análisis.

Para cada instalación habrán de señalarse cuáles son los índices que representan la situación de la serie más fielmente. Dichos índices habrán de ser lo más objetivos posibles.

### II.3. IMPUREZAS: SU ORIGEN Y EFECTOS

#### II.3.1. Introducción

La pureza del aluminio primario producido depende en gran medida del contenido en impurezas de las materias primas utilizadas en el proceso así como de los elementos metálicos del ánodo y cátodo, las herramientas utilizadas, el empleo de alúmina enriquecida en flúor, etc.

Todas las impurezas tienen un efecto perjudicial en la electrolisis, ya que dependiendo de sus propiedades:

- a) Pueden reaccionar con el electrolito, modificando su composición.
- b) Pueden reaccionar con el ánodo, el electrolito y/o el revestimiento catódico.
- c) Pueden descomponerse electrolíticamente, si su potencial es inferior al de descomposición de la alúmina. En caso de que sea así, los metales depositados contaminarán el aluminio.

En el caso de cationes polivalentes, tales como el fósforo, puede tener lugar un proceso de oxidación y reducción cíclicas, con la consiguiente pérdida de rendimiento de corriente.

### II.3.2. Especificaciones de materias primas

En el Cuadro XXVIII pueden apreciarse los contenidos típicos de diversas materias primas (10).

De la misma forma, en el Cuadro XXIX se presentan los contenidos típicos en impurezas del coque de petróleo, según ISHIHARA y MUKAI (116)

#### CUADRO XXVIII

Impurezas en alúmina, criolita y fluoruro de aluminio  
(% peso)

Impureza	$Al_2O_3$	$Na_3AlF_6$	$AlF_3$
$SiO_2$	0.006-0.035	0.12-0.13	0.046-0.52
$Fe_2O_3$	0.007-0.035	0.043-0.11	0.018-0.038
$TiO_2$	0.002-0.008	0 - 0.0012	0.0008-0.0012
CaO	0.002-0.10		
ZnO	0.002-0.010		
$V_2O_5$	0.001-0.010	0.001-0.005	0.0002-0.0003
$P_2O_5$	0.001-0.005	0.008-0.013	0.016-0.021
$Cr_2O_3$	0.002		
$Ga_2O_3$	0.007-0.008		
$Na_2O$	0.25-0.72		
$K_2O$	0.01-0.08		
$H_2O$		0.17-0.30	0.21-0.30
Ca		0-0.08	0.009-0.070
$SO_4$		0.54-0.69	0.12-0.22

CUADRO XXIX

Impurezas de diferentes elementos en coque  
de petróleo (ppm)

=====

Si	90 - 390	B	1
Fe	120 - 470	Na	200
Ti	2 - 10	Mg	110
Zn	2 - 20	Ca	120
V	70 - 220	Mn	4
Cr	1 - 2	Ga	14
Ni	80 - 230	Sn	0.2
Cu	1 - 3	Pb	3
S	12000 - 40000		

### II.3.3. Incidenca del lavado seco de los gases

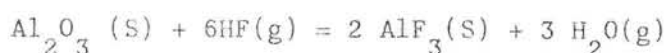
Durante los últimos años el control de las emisiones e inmisiones de las plantas de producción de aluminio primario se ha hecho más estricto en todo el mundo. El informe de la IPAI muestra que las Administraciones de la mayoría de los países desarrollados han fijado los límites de emisiones en 1 KgF/Mg Al producido. En determinados casos, - las normativas referentes a plantas de nueva construcción son tan estrictas que llegan a situar el límite permisible en 0,5 Kg F/Mg Al.

Para hacerse una idea de lo que significan tales límites, basta con indicar que un rendimiento de captación del 95% de los gases emitidos, combinado con un rendimiento de lavado también del 95%, daría lugar a una emisión por chimenea de 0,76 Kg F/Mg Al. (117).

Dado que la tendencia hacia límites de emisión cada vez más estrictos es clara, se han dedicado una gran cantidad de esfuerzos a desarrollar métodos adecuados para la captación y lavado de los contaminantes emitidos por las cubas.

Se puede considerar que básicamente existen dos tipos de sistemas correctores de la contaminación, a saber: lavado húmedo de los gases y lavado seco. Este último sistema está basado en la capacidad de absorción de flúor por determinado tipo de alúminas.

El gas, que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono, flúor en forma de partículas y gas, hidrocarburos y contaminantes tales como: Fe, P, V, Ni, etc., se pasa a través de la alúmina, bien sea en un conducto o en reactor, teniendo lugar la siguiente reacción:



Este equilibrio se desplaza hacia la derecha a bajas temperaturas:  $\log K_{400\text{K}} = 37.2$  y se invierte a elevadas temperaturas:  $\log K_{1250\text{K}} = 1.64$  (118).

BAVEREZ y DE MARCO (119) han explicado el mecanismo de la reacción como la formación de capas hidratadas de HF en la alúmina, aprovechando los puntos superficialmente activos de ésta.

Esta actividad superficial se cuantifica midiendo la superficie específica de la alúmina, que es función del grado de calcinación del hidrato de partida. Pueden considerarse valores normales los comprendidos entre 50 y 60 m<sup>2</sup>/g (120)

Ahora bien, se ha observado que al mismo tiempo que la alúmina se enriquece en flúor, aumenta el contenido de la misma en impurezas tales como: dióxido de azufre, partículas carbonosas e impurezas metálicas, principalmente. La alúmina, en origen blanca, adquiere una tonalidad grisácea, y aumenta el contenido en finos de la misma.

Al alimentar esta alúmina a las cubas disminuye la pureza del metal. THONSTAD y Col. (115) estudiaron la influencia que tenía en la pureza del aluminio producido la utilización de la alúmina enriquecida en flúor. Para ello siguieron la evolución de dos grupos de cubas precocidas, uno de ellos alimentado con alúmina limpia y el otro con alúmina tratada. En el Cuadro XXX pueden apreciarse los efectos encontrados.

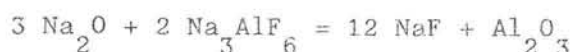
CUADRO XXX

	Fe	V	Ni	Cu	Pb	Ge
Alúmina fresca	80	30	22	72	13	50
Alúmina lavada(DSA)	500	105	250	160	70	60
Metal sin DSA	500	52	14	28	20	62
Metal con DSA	860	95	44	55	42	85
Aumento debido a DSA	360	46.6	30.3	26.7	21.7	22.7
IC 95% <u>+</u>	64	5.2	2.3	2.1	1.7	2.2

Aún cuando no es posible presentar datos generales acerca del efecto de la instalación del lavado seco, debido a que de unas plantas a otras son diferentes las materias primas empleadas; las prácticas de operación; los rendimientos de captación y lavado; etc., los datos del cuadro anterior ilustran acerca de la incidencia que tiene el empleo de alúmina de captación.

#### 11.3.4. Efecto de las impurezas

Los óxidos metálicos de los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen un potencial de descomposición superior al de la alúmina, por lo que no contaminan el aluminio. Sin embargo, reaccionan con el electrolito modificando su composición. Así, por ejemplo, el óxido de sodio reacciona con el fluoruro de aluminio según la reacción:



La consecuencia es la disminución de la acidez del electrolito, con el consiguiente aumento del consumo específico de  $\text{AlF}_3$

Igualmente, pueden producirse reacciones de intercambio entre el ión metálico y el aluminio. Para el calcio, la reacción puede escribirse:



estando determinada la actividad del calcio en el aluminio por la actividad del  $\text{Ca}^{++}$  en el electrolito, que a su vez será función del contenido en  $\text{CaO}$  de la alúmina y de las adiciones sistemáticas de  $\text{CaF}_2$  al electrolito. En el caso del calcio, el efecto que tiene en las propiedades químico-físicas es beneficioso, tal y como ya indicamos.

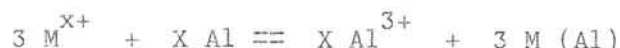
En el caso del magnesio podríamos razonar de forma similar.

La presencia de litio en la alúmina origina un aumento de la concentración de litio en el electrolito, lo que como es bien sabido tiene un efecto favorable en el rendimiento de corriente. Sin embargo, parte del litio pasa al metal impurificándolo, siendo necesario proceder al tratamiento del mismo, ya que da lugar a problemas en fundición.

La presencia de potasio, que puede ser particularmente importante cuando se emplea como materia prima alúmina procedente de alunitas o de menas no bauxíticas, al parecer es perjudicial para la vida del revesti-

miento carbonoso de la cuba. El potasio, al intercalarse en la red del grafito, produce hinchamiento del carbón catódico de forma más drástica que sucede con el sodio

Los óxidos metálicos de potencial de descomposición inferior al del aluminio son reducidos según la reacción:



El metal se alea con el aluminio, contaminándolo. El efecto es doble, por una parte disminuye el rendimiento de corriente, estimándose por GERLACH (121) que por cada 0.01% de V, Fe y Ti, la pérdida de R.C. es respectivamente: 0.65 - 0.30 y 0.75%

Entre los óxidos no metálicos, el  $P_2O_5$  ha sido considerado la impureza más perjudicial. Procede de la alúmina, y en ocasiones de los productos fluorados. La reacción que tiene lugar es:



el fósforo condensa en las partes frías de la cuba o se recicla por el lavado seco de los gases, reoxidándose, pudiendo tener lugar un proceso de oxidación y reducción cíclicas, tal y como señalan KEROUANTON y col. (122). La pérdida de RC por este concepto es obvia.

Otro grupo de contaminantes está constituido por los compuestos de azufre. La fuente de azufre más importante es el ánodo. Este puede reaccionar con el acero de las agujas de los ánodos Söderberg dando lugar a una capa de FeS que además de desgastar aquéllos, impurifica el metal. Aún cuando el mecanismo de las reacciones entre los compuestos de azufre y el electrolito no llega a comprenderse bien - hay diversidad de opiniones sobre el efecto en el RC -, constituyen un serio problema de polución.

La presencia de agua, bien sea adsorbida o combinada químicamente, a través del electrolito y de la alúmina, da lugar a:

- a) Formación de HF gaseoso con aumento de las emisiones y del consumo de fluorados.
  
- b) Contaminación del metal con hidrógeno.



III. DETERMINACION DE SOLUBILIDADES DE  
COMPUESTOS DE FOSFORO Y VANADIO -  
EN MEZCLAS DE CRIOLITA-ALUMINA.

### III.1. INTRODUCCION

Los datos de solubilidad de impurezas en mezclas criolita-alúmina referenciados en la bibliografía son escasos y dispersos, siendo esto particularmente cierto en el caso del vanadio y del fósforo.

Mientras que se carece de datos acerca de la solubilidad de los compuestos de fósforo, para el vanadio han sido publicados los representados en el cuadro XXXI:

#### CUADRO XXXI

Solubilidad del  $V_2O_5$  en CRIOLITA-ALUMINA a 1000°C

SOLUBILIDAD EN CRIOLITA (%peso)	SOLUBILIDAD EN CRIOLITA-5%ALUMINA (%peso)	REFERENCIA
0,95	0.21	BELYAEV(10)
1,06*		ROLIN (123)

\* El dato de ROLIN y col. se refiere a  $1030 \pm 15^\circ\text{C}$ .

Como paso previo a cualquier intento de cuantificación del efecto de las citadas impurezas de vanadio y fósforo en el rendimiento de corriente, decidimos medir la solubilidad de ambos compuesto en el sistema objeto de nuestro estudio.

### III.2. SOLUBILIDAD DEL PENTOXIDO DE VANADIO EN MEZCLAS FUNDIDAS DE CRIOLITA-ALUMINA.

#### III.2.1. Técnica experimental

##### III.2.1.1. Equipo

Se utilizó un pequeño horno de laboratorio vertical, constituido -

por un elemento calefactor en hilo de Kanthal embebido en cemento refractario y contenido dentro de una envolvente de cobre refrigerada por agua, similar al descrito por MOTZFELDT (124).

La mezcla de criolita-alúmina se depositó en un pequeño crisol de platino, colocado en la zona isoterma del horno ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). El crisol se mantuvo en posición mediante un soporte de cemento aluminoso fijado a un vástago de acero desplazable a lo largo del horno.

Tal y como puede apreciarse en la fig. 79, entre el citado soporte y la tapa inferior del horno se dispusieron unos discos horizontales de cemento aluminoso para minimizar el gradiente térmico.

En la parte superior del horno se alojaron: una lente para observar la mezcla fundida; un agitador mecánico; un dispositivo de alimentación - para permitir añadir la cantidad deseada de muestra -; una entrada de gas y un termopar. Todo ello garantizado el cierre estanco del horno.

La temperatura se controló mediante un equipo de la casa EUROTHERM, modelo PID/SCR, que operaba con un termopar de control situado próximo al arrollamiento de Kanthal.

Para mantener una atmósfera inerte se procedió a establecer una corriente de Nitrógeno purificado (99,9%). La conexión del sistema a una bomba de vacío permitió purgar el horno cuando así se deseó.

La temperatura de la mezcla se midió por medio de un termopar Pt-Pt 10% Rh, protegido por una vaina de platino. Dicho termopar fue calibrado midiendo el punto de fusión de la plata.

Para recoger los datos de temperatura se empleó un "datalogger" - FLUKE modelo 2242 B, conectado a una impresora TELETYPE modelo 43. La frecuencia de medida utilizada fue de 15s.

### III.2.1.2. Reactivos

Criolita natural; procedente de cristales seleccionados del yacimiento de IVIGTUT (Groenlandia)

Alúmina; pura, suministrada por RIEDEL DE HAEN AG, Seelze, Holanda. Se calcinó a 1000°C durante 4 horas antes de su utilización.

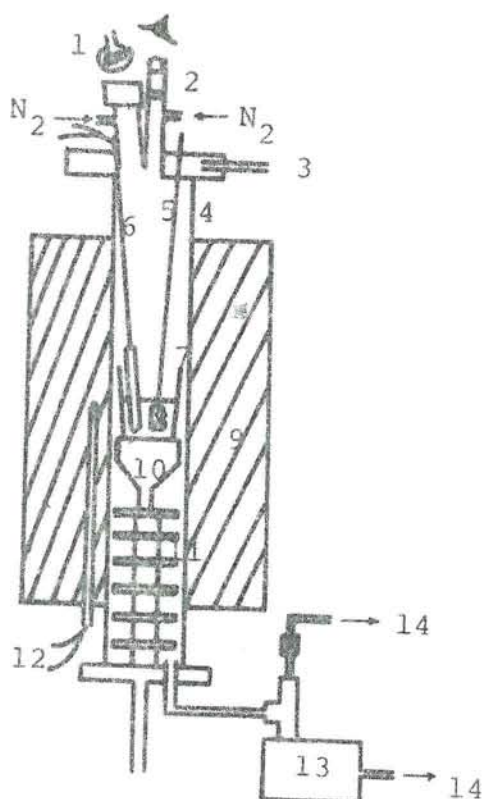
Pentóxido de vanadio; Reactivo analítico J.T. BAKER, BAKER CHEMICALS B.V. Deventer. Holanda.

### III.2.1.3. Método operativo

La composición de mezcla deseada, en cantidad próxima a los 40 g, fue calentada hasta 1030°C. Alcanzada la citada temperatura se conectó el agitador, manteniéndolo en operación durante un tiempo, variable en función de la cantidad de óxido disuelto.

Al término del citado período de tiempo se procedió a purgar el horno, conectando para ello la bomba de vacío. De no realizar esta operación la observación de la mezcla por el microscopio resultaba difícil, debido a la evaporación del electrolito. A lo largo de un ensayo el tiempo máximo de operación de la bomba quedó limitado a 5 minutos, para evitar pérdidas de peso cuantitativamente importantes. La duración de los experimentos fue inferior a la hora y, en cualquier caso, todos aquellos en los que la pérdida de peso total fue superior al 4% no se consideraron en los resultados.

Las solubilidades fueron medidas a 1000°C, excepto cuando se empleó criolita pura como disolvente. En este caso la solubilidad se determinó a 1030°C.



- |   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. Lámpara                                  | 8. Sal fundida          |
| 2. Lente                                    | 9. Horno de Kanthal     |
| 3. Alimentador                              | 10. Soporte             |
| 4. Tubo Alúmina sinteriz.                   | 11. Placas de radiación |
| 5. Agitador de platino                      | 12. Termopar            |
| 6. Termopar con vaina protectora de platino | 13. Bomba de vacío      |
| 7. Crisol de platino                        | 14. Salida de gas       |

EQUIPO PARA MEDIDA DE LA SOLUBILIDAD DE  
OXIDOS POR OBSERVACION VISUAL.

FIG. 79

## CUADRO XXXII

Solubilidad del  $V_2O_5$  en  $Na_3AlF_6-Al_2O_3$  medida por observación visual

Ref.	$V_2O_5$	$Al_2O_3$	$Na_3AlF_6$	$V_2O_5$	$Al_2O_3$	$Na_3AlF_6$	Temperatura (°C)	Pérdida peso (g)	Observaciones	% oxígeno atómico debido a $V_2O_5$
52	0.4580	-	39.58	1.14	-	98.86	1030+ 3		No stream	0.657
	0.5003	-	39.58	1.25	-	98.75	1030± 3		Stream	0.709
50	0.3309	1.2	38.8	0.82	3	96.18	1000+ 3		No stream	0.469
49	0.5430	1.2	38.8	0.85	3	96.15	1000+ 3		Stream	0.495
47	0.2449	2.0	38.0	0.61	5	94.39	1000+ 3	1.289	No stream	0.339
48	0.2736	2.0	38.0	0.68	5	94.32	1000+ 3	3.20	Stream	0.391
45	0.0386	4.0	36.0	0.10	10	89.90	1000+ 3		No stream	0.052
46	0.0811	4.0	36.0	0.20	10	89.80	1000+ 3	1.595	Stream	0.105
51	0.0334	4.8	35.2	0.08	12	87.02	1000+ 3		Stream	0.052

Dado que el pentóxido de vanadio es líquido a la temperatura de trabajo escogida en los ensayos, no es posible detectar el límite de solubilidad mediante la observación de partículas no disueltas. En su lugar, la observación que permite detectar que se ha superado el límite de solubilidad es la presencia de una fase líquida de apariencia similar a la de un líquido orgánico en agua.

Si la cantidad de óxido introducida no era suficiente para alcanzar el límite de solubilidad, se añadió más óxido mediante el dosificador dispuesto en la tapa superior del horno.

### III.2.3. Resultados

Los resultados experimentales obtenidos se representan en el Cuadro XXXII, donde puede apreciarse la solubilidad del pentóxido de vanadio en varias mezclas criolita-alúmina. No se observó diferencia apreciable entre los límites de solubilidad obtenidos a 1030°C y a 1000°C.

En las figuras 80y80bis pueden apreciarse las solubilidades del pentóxido de vanadio a distintas concentraciones de alúmina disuelta en criolita.

El ajuste lineal de los datos experimentales dió lugar a la siguiente ecuación:

$$\% V_2O_5 = - 9.03 \cdot 10^{-2} \% Al_2O_3 + 1,0963$$

$$r^2 = 0.9764$$

Puede por tanto considerarse que existe una relación lineal entre el límite de solubilidad del pentóxido de vanadio y el contenido de alúmina disuelta en la criolita. En la criolita saturada en alúmina, la solubilidad del pentóxido de vanadio puede considerarse nula.

Los valores de solubilidad del pentóxido de vanadio en la criolita referenciados en la bibliografía (10) (123), ver cuadro XXXI, son del mismo orden del encontrado en el presente trabajo. Sin embargo, para una composición conteniendo un 5% de alúmina en la criolita, el valor obtenido en este trabajo es casi tres veces superior al indicado por BELYAEV (10).

#### III.2.4. Discusión

Tal y como se muestra en la Fig. 80, el disolvente no disuelve la misma cantidad de óxido independientemente de la forma en la que éste es añadido:  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ , etc.

En la citada figura, la línea correspondiente a la alúmina indica la cantidad de oxígeno que puede introducirse como alúmina para cada composición. Si el óxido añadido es pentóxido de vanadio, la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el mismo disolvente es mucho menor.

Con los datos obtenidos en el presente trabajo no es posible presentar una explicación estructural del mecanismo de disolución del pentóxido de vanadio en criolita-alúmina.

La solubilidad de la alúmina en la criolita a 1000°C es aproximadamente del 23% mol, mientras que la del pentóxido de vanadio lo es del 1,3% mol.

Esta disminución importante en la solubilidad no puede explicarse por un mero efecto de dilución. Por ello, es posible presumir que el mecanismo de disolución en ambos casos sea distinto. Esta afirmación se basa en el hecho de que la solubilidad medida del pentóxido de vanadio en fluoruro de sodio y criolita es similar, mientras que la solubilidad de la alúmina en el fluoruro de sodio es prácticamente nula.



SOLUBILIDAD DEL PENTOXIDO DE VANADIO  
EN MEZCLAS CRIOLITA - ALUMINA

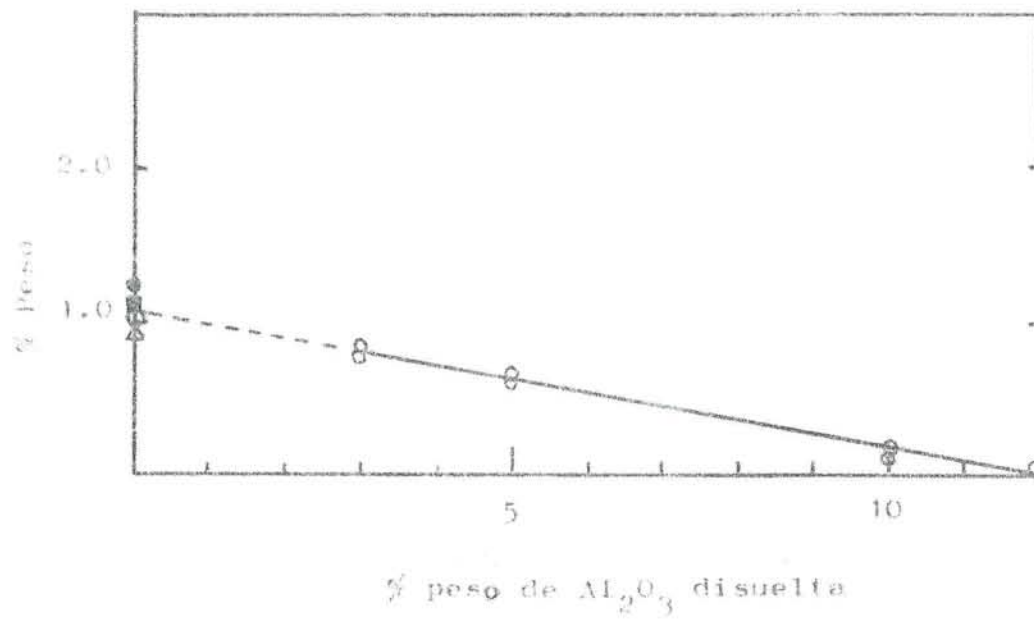


FIG. 80

SOLUBILIDAD DEL PENTOXIDO DE VANADIO  
EN MEZCLAS CRIOLITA-ALUMINA EXPRESADA  
COMO % OXIGENO ATOMICO

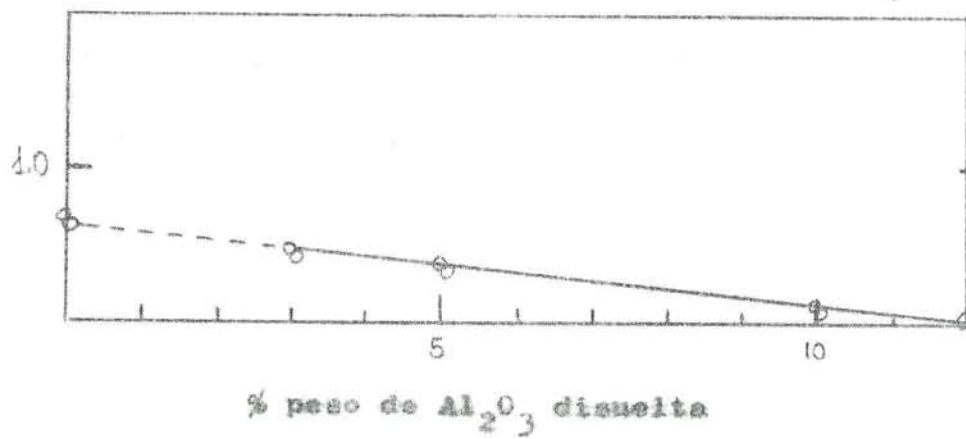


FIG. 80 BIS

Debido a que la solubilidad del pentóxido de vanadio en criolita es muy pequeña, resulta difícil obtener un diagrama de fase fiable del sistema criolita-pentóxido de vanadio, con la intención de realizar cálculos crioscópicos. Si se pretende obtener información acerca de la estructura iónica del medio deben emplearse otras técnicas, tales como la espectroscopia RAMAN.

### III.3. DIAGRAMAS DE FASE CRIOLITA-ALUMINA-PIROFOSFATO DE SODIO

#### III.3.1. Introducción

El interés creciente en la influencia que tienen los compuestos de fósforo en el rendimiento de corriente del proceso de electrolisis de la alúmina (125) (126), ha conducido a la búsqueda de un compuesto de fósforo adecuado para ser utilizado como aditivo en estudios de investigación básica.

El citado aditivo ha de tener: suficiente solubilidad en mezclas de criolita-alúmina, buena estabilidad térmica y baja presión de vapor. En este trabajo hemos utilizado como compuesto de fósforo el pirofosfato de sodio anhidro, dado que es bastante estable térmicamente - - (127) (128).

Mediante análisis térmico diferencial obtuvimos el diagrama de fase criolita-pirofosfato de sodio, así como la esquina rica en criolita del ternario criolita-alúmina-pirofosfato de sodio. A partir de los datos del diagrama de fase binario se efectuaron diversos cálculos, proponiéndose un posible esquema de disociación del anión de la criolita en pirofosfato de sodio fundido y viceversa.

### III.3.2. Técnica experimental

#### III.3.2.1. Equipo

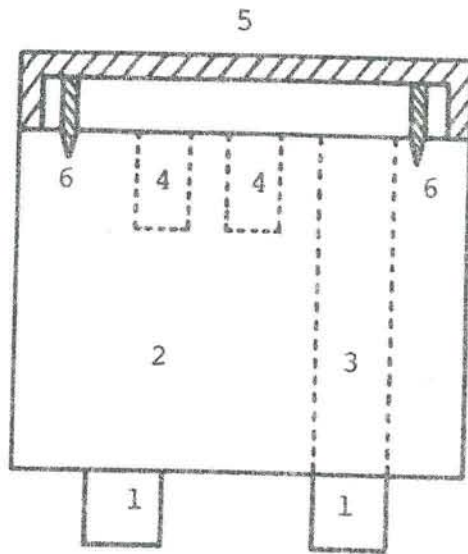
El horno empleado fue similar al descrito por MOTZFELDT (124). El diámetro interior del tubo, de calidad Pitagoras, que constituía la cámara de reacción, era de 51 mm. y su longitud de 500 mm.

La temperatura del horno fue controlada mediante un equipo EURO--THERM estándar conectado a un programador del mismo suministrador modelo JA 06. De esta forma se pudieron seleccionar las velocidades de calentamiento y enfriamiento deseadas. El gradiente térmico en la zona del horno en que se situó el bloque conteniendo la muestra problema y el patrón fue de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Tanto la muestra problema como el patrón estaban contenidas en pequeños crisoles de platino de forma tronco-cónica: 12 mm. de diámetro superior y 10 mm. de diámetro inferior. Los crisoles se colocaron en un bloque de níquel, cubierto parcialmente por una tapa también de níquel, que permitía fijar los termopares en posición (Fig. 81).

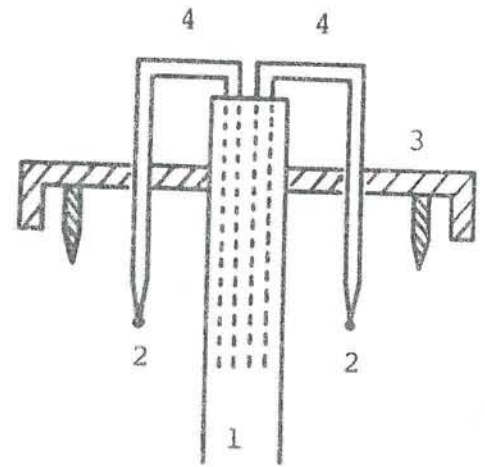
La temperatura de la muestra y la diferencial se midieron mediante sendos termopares Pt-Pt 10% Rh calibrados frente al punto de fusión de la plata. Los termopares se situaron inmersos directamente en la muestra y en el patrón.

La señal diferencial fue amplificada mediante un amplificador -- Leeds-Northrup 50-2000 V. Esta señal fue alimentada, junto con la temperatura de la muestra problema, a un registrador de dos canales de la casa VARIAN modelo G-2000. Igualmente, se dispuso la conexión de ambos canales a un datalogger FLUKE modelo 2242B conectado a una impresora. Los valores encontrados a partir del registro del datalogger o del registrador no presentaron diferencias superiores a  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . En la fig. 82 puede apreciarse el esque-



(a) Bloque térmico

1. Conexión del bloque de níquel
2. Cuerpo del bloque de níquel
3. Agujero para pasar hilos termopar
4. Agujeros para crisoles porta muestras
5. Tapa del bloque
6. Puntos para fijación de la tapa

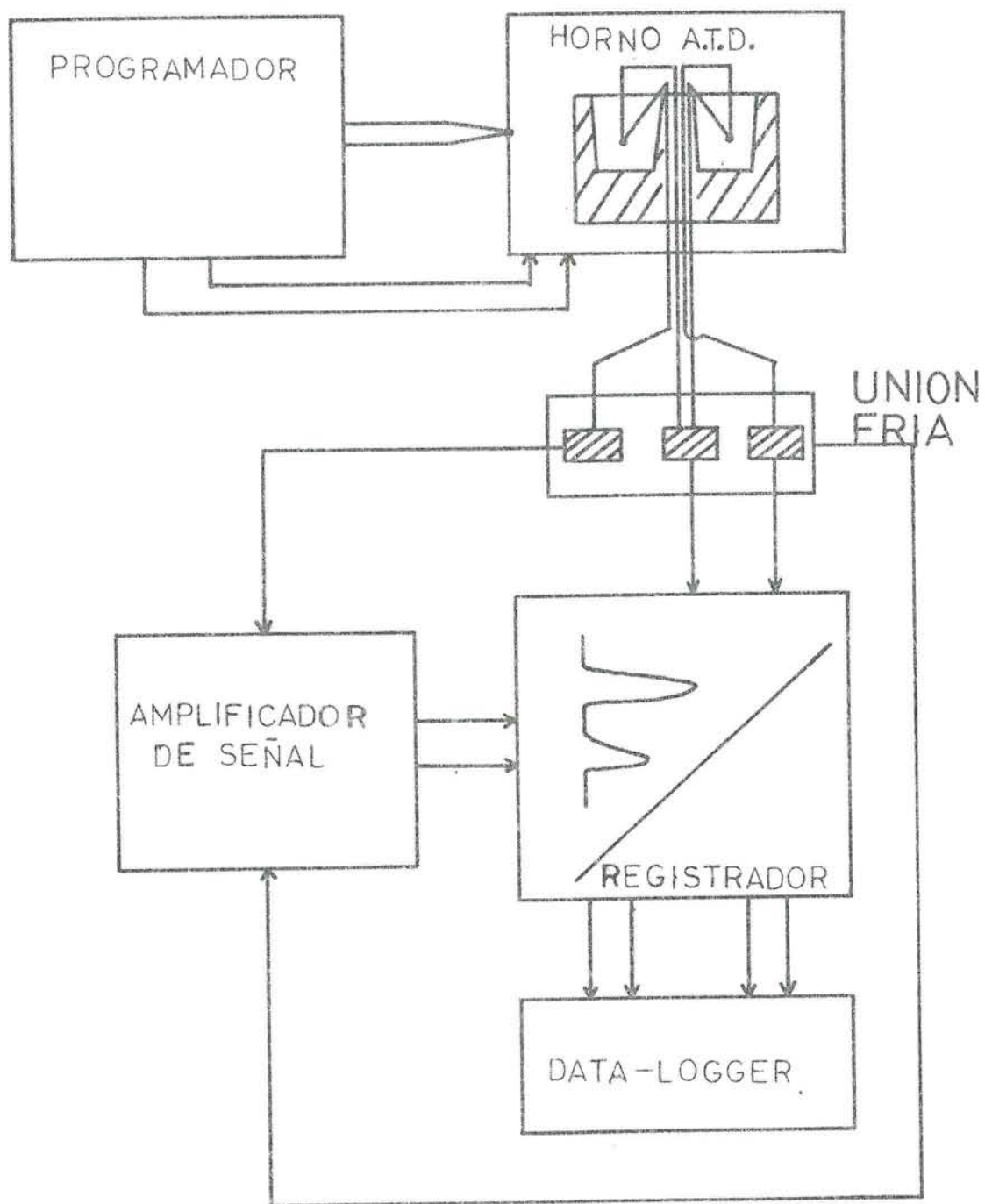


(b) Conexión termopares

1. Tubo de alúmina sinterizada fijado a la tapa
2. Unión caliente de los termopares
3. Tapa del bloque de níquel
4. Termopares

EQUIPO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

FIG. 81



EQUIPO A.T.D.

FIG. 82

ma de conjunto del montaje empleado.

### III.3.2.2. Reactivos

Criolita natural: procedente de cristales seleccionados del yacimiento de IVIGTUT (Groenlandia)

Alúmina: pura, suministrada por RIEDEL DE HAEN, Seelze, Holanda. Se calcinó a 1000°C durante 4 horas antes de su utilización.

Pirofosfato de sodio: Fue preparado a partir de fosfato de sodio - con doce moléculas de agua de cristalización, BAKER, mediante: Recristalización durante 12 horas y calentamiento del producto seco a 500°C durante 5 horas (127) (129). El producto final fue sometido a análisis térmico diferencial y difracción de rayos X. La temperatura de fusión encontrada fue del mismo orden de la indicada - por varios investigadores (130)(131)

### III.3.2.3. Método operativo

La muestra problema y el material de referencia, en cantidades próximas a 1,5 g, fueron calentados hasta 1020°C. Alcanzada esta temperatura se seleccionó en el programador una velocidad de enfriamiento de 2-6°C/min. Alcanzada la temperatura de primera cristalización, se comenzó un nuevo calentamiento y una vez fundida la mezcla se elevó el soporte de los termopares un par de centímetros para sacar los mismos de las muestras.

En algunos casos el proceso de calentamiento y enfriamiento se repitió hasta dos veces, sin detectar una descorrección apreciable - en los picos registrados.



### III.3.3. Resultados

#### III.3.3.1. Diagrama de fase Criolita-Pirofosfato de sodio

En la fig. 83 se representan varias curvas de enfriamiento, correspondientes respectivamente a: pirofosfato de sodio puro; criolita-pirofosfato de sodio y criolita-pirofosfato de sodio-alúmina.

Para el sistema binario se encontró un punto eutéctico a 66 mol % de pirofosfato de sodio en criolita. La temperatura eutéctica fue de 748°C. No se detectó solubilidad sólida en ninguno de los dos lados del diagrama de fase.

Los datos experimentales se presentan en el Cuadro XXXIII y el diagrama de fase en la fig. 84.

#### III.3.3.2. Diagrama ternario criolita-alúmina-pirofosfato de sodio.

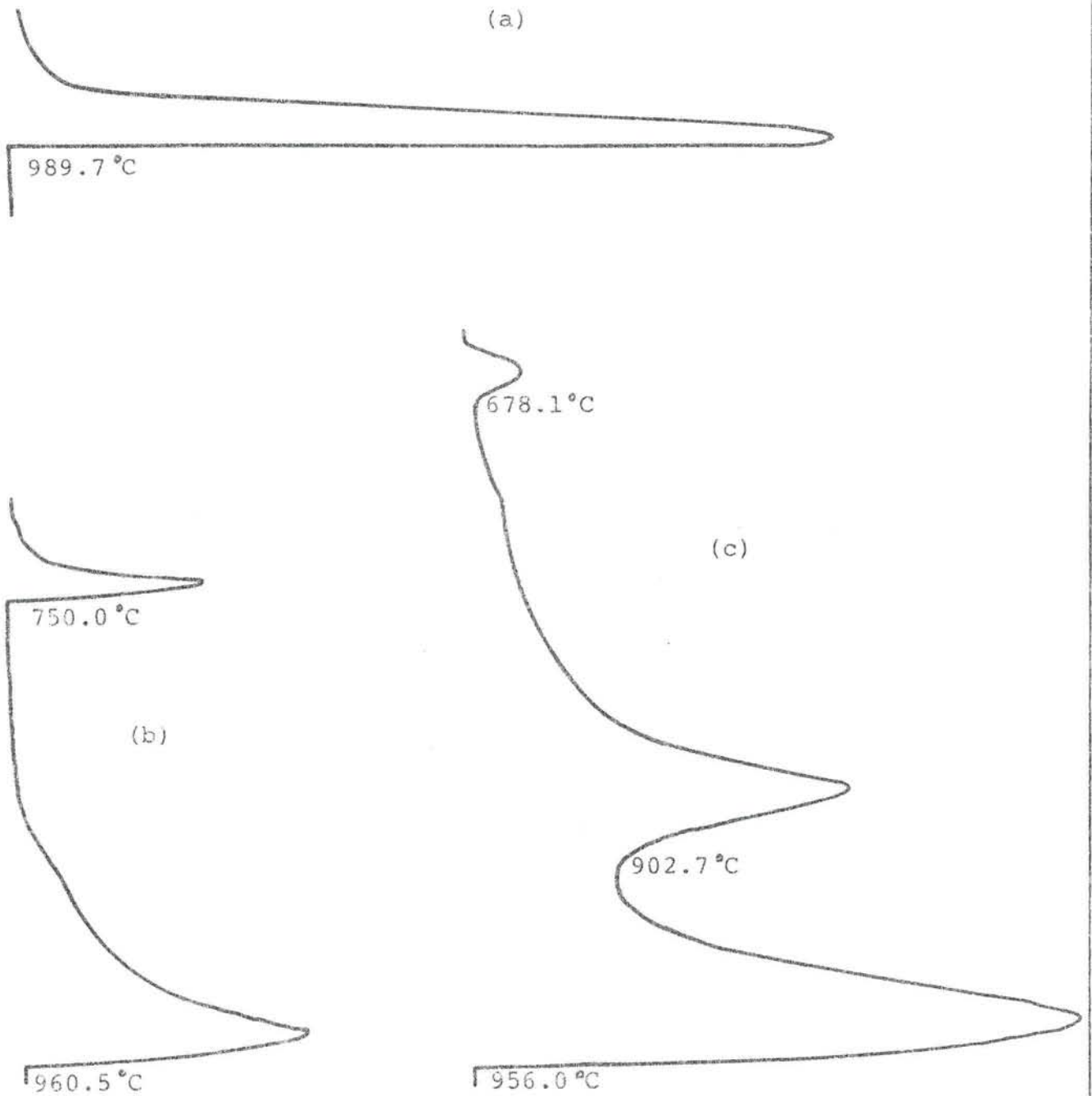
Los datos correspondientes a la esquina rica en criolita del diagrama ternario se presentan en el Cuadro XXXIV y las líneas de líquidos en la fig. 85.

### III.3.4. Consideraciones estructurales

#### III.3.4.1. Criometría. Bases teóricas

A partir de los diagramas de fase de sistemas condensados - equilibrios sólido, líquido -, se puede estudiar el descenso que experimenta la temperatura de fusión de un compuesto por adición de otro, obteniéndose información acerca de los posibles esquemas de disociación y, por tanto, de la estructura iónica del medio.





CURVAS DE ENFRIAMIENTO TIPICAS (A.T.D.)

- a)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$     b) 14.71 % mol  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - 85.29 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   
 c) 5.0 %  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - 8.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 86.5 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

FIG. 83

CUADRO XXXIII

DATOS EXPERIMENTALES PARA EL SISTEMA



Rf.	Fracción molar ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )	TEMPERATURA °C	
		Primera cristali zación.	Temperatura eutéctica
86	0.0000	1008.1	-
131	0.0086	1002.3	-
133	0.0563	993.0	743.0
87	0.0857	982.5	742.9
88	0.1471	960.5	750.0
89	0.2500	928.3	748.3
90	0.3462	887.5	748.2
91	0.4510	841.5	749.6
97	0.5455	791.1	749.5
98	0.6415	749.9	-
109	0.6667	748.0	748.0
108	0.6875	750.7	-
99	0.7400	771.7	745.7
106	0.7551	776.7	751.2
102	0.8431	824.2	748.9
107	0.8542	832.0	747.8
103	0.9259	887.8	752.3
136	0.9556	925.6	740.0
137	0.9864	961.7	-
130	1.0000	989.7	-

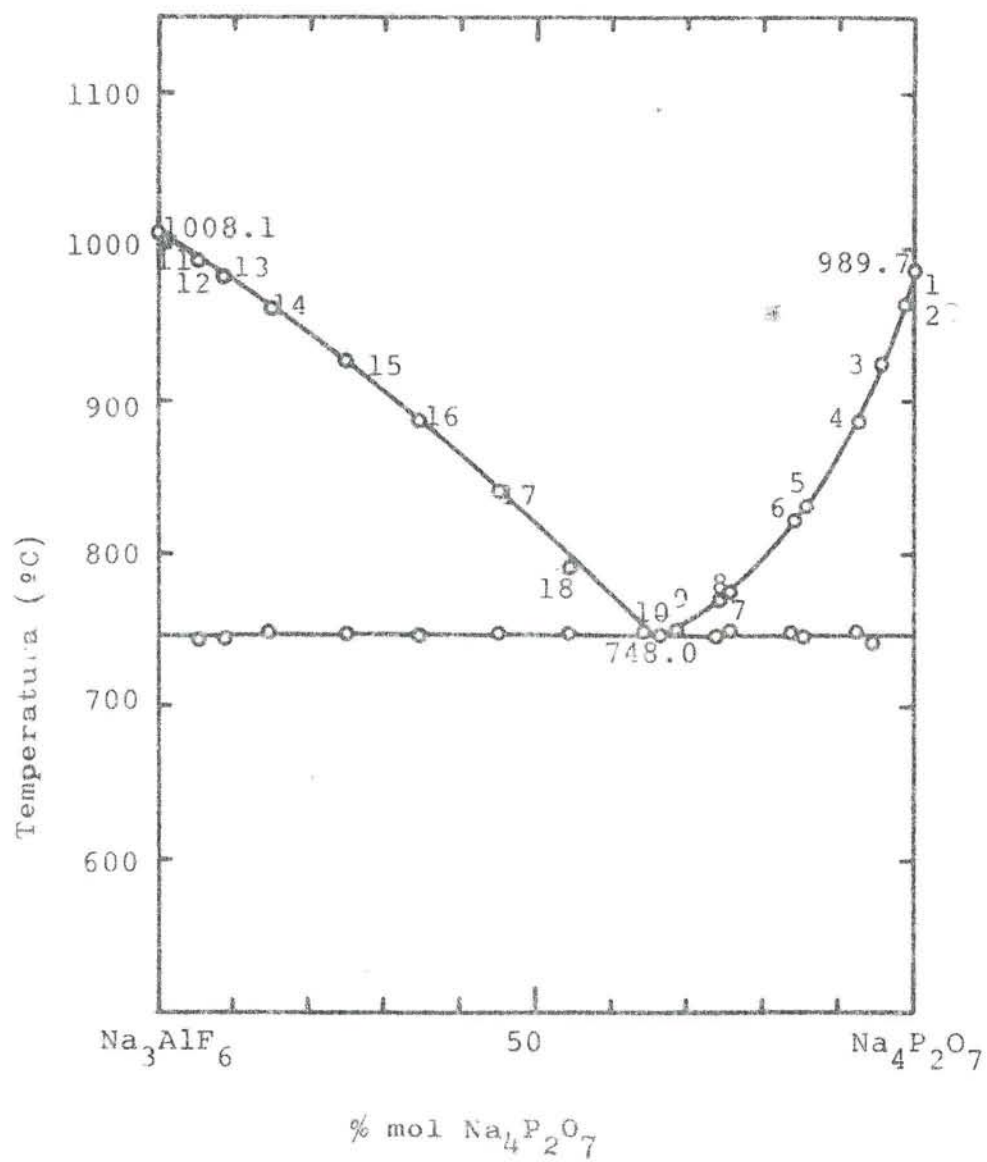


DIAGRAMA BINARIO SISTEMA



FIG. 84

CUADRO XXXIV

DATOS A.T.D.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Rf.	COMPOSICION(% peso)			PRIMERA CRISTALIZACION	SEGUNDA CRISTALIZACION	EUTECTICO TERNARIO
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$			
TEMPERATURA °C						
110	1.5	5.0	93.5	974.5	905.7	-
112	3.5	5.0	91.5	969.3	888.5	671.6
114	5.0	5.0	90.0	964.5	870.5	671.9
140	3.5	3.2	93.3	982.7	-	-
142	6.1	2.0	91.9	984.1	-	654.0
145	12.3	2.0	85.7	972.6	-	709.8
146	10.1	3.0	86.9	971.5	-	663.9
147	6.3	3.0	90.7	979.2	-	690.5
149	1.6	2.1	96.3	992.2	895.6	-
153	9.0	2.0	89.0	979.6	-	685.4

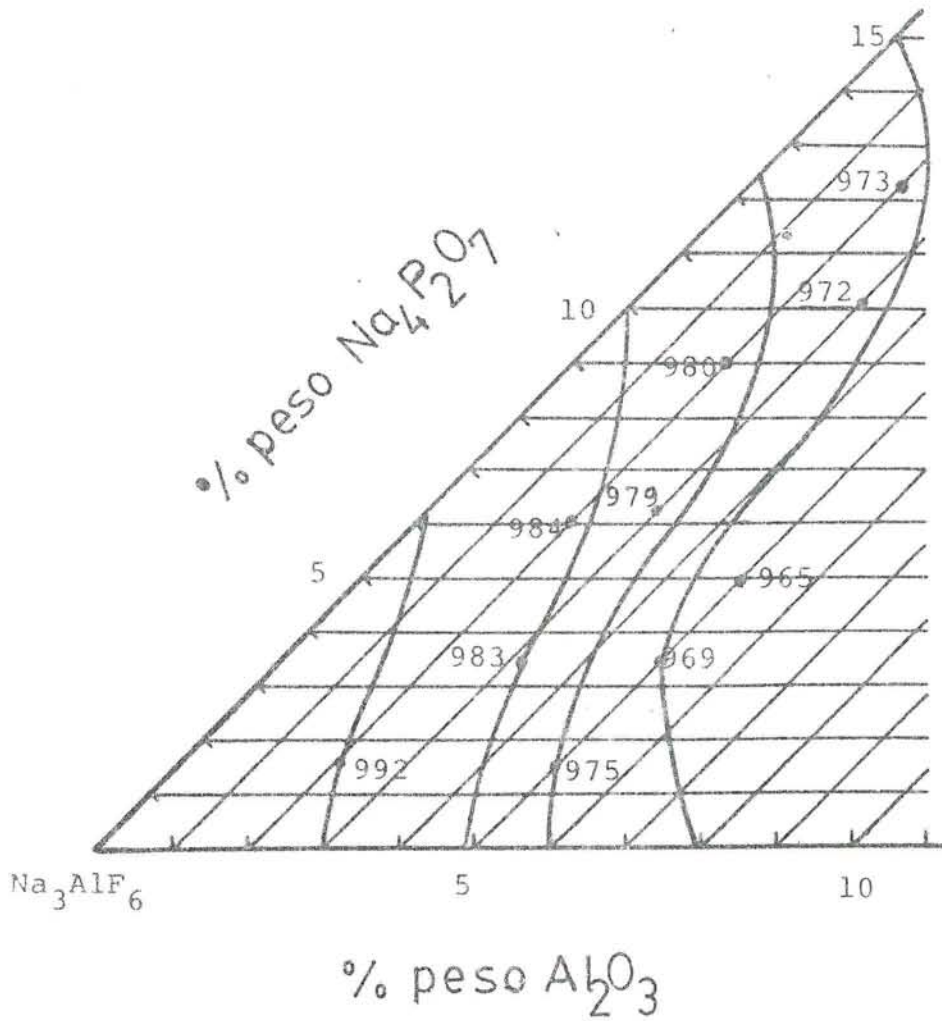


DIAGRAMA TERNARIO  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

FIG. 85

Consideremos, por ejemplo, el descenso que experimenta la temperatura de fusión  $T_0$  de un compuesto puro A por adición de otro B a presión atmosférica:

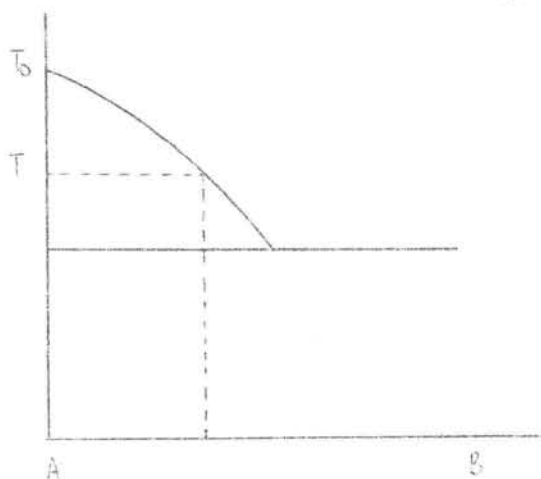


Fig. 86

Si la temperatura de fusión del compuesto A puro es  $T_0$ , en el equilibrio podremos poner:

$$[1] \left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{Al} = \left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{As}$$

Por otra parte, para una composición  $X_A < 1$ , se tendría, dada la igualdad de potenciales químicos en el equilibrio:

$$\left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{Al} + RT \ln a_{Al} = \left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{As} + RT \ln a_{As}$$

$a_{Al}$  y  $a_{As}$  designan, respectivamente, la actividad del componente A en la disolución líquida y en la sólida en equilibrio.

$$\left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{Al} - \left( \bar{G}_{T_0}^{\circ} \right)_{As} = RT \ln \frac{a_{As}}{a_{Al}}$$

De donde se infiere que  $\bar{a}_{As} = \bar{a}_{Al}$  sólo si  $X_{As} = X_{Al} = 1$

A una temperatura T inferior a  $T_0$  se tendría:

$$T = T_0 - \Delta T$$

$$\left(\frac{\bar{G}}{T}\right)_{Al} - \left(\frac{\bar{G}}{T}\right)_{As} = RT \ln \frac{\bar{a}_{As}}{\bar{a}_{Al}}$$

$$[2] \left(\frac{\bar{G}}{T_0 - \Delta T}\right)_{Al} - \left(\frac{\bar{G}}{T_0 - \Delta T}\right)_{As} = R(T_0 - \Delta T) \ln \frac{\bar{a}_{As}}{\bar{a}_{Al}}$$

Si aplicamos la relación de GIBBS-HELMHOLTZ tendremos:

$$\left(\frac{d \frac{\bar{G}}{T}}{dT}\right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

$$\left(d \frac{\bar{G}}{T}\right)_P = - \frac{H}{T^2} dT$$

Luego:

$$\left(\frac{\bar{G}^0}{T_0 - \Delta T}\right)_{Al} = \left(\frac{\bar{G}^0}{T_0}\right)_{Al} - \int_{T_0}^{T_0 - \Delta T} \left(\frac{\bar{H}^0}{T}\right)_{Al} \frac{dT}{T^2}$$

$$\left(\frac{\bar{G}^0}{T_0 - \Delta T}\right)_{As} = \left(\frac{\bar{G}^0}{T_0}\right)_{As} - \int_{T_0}^{T_0 - \Delta T} \left(\frac{\bar{H}^0}{T}\right)_{As} \frac{dT}{T^2}$$

Teniendo en cuenta la expresión [2] :

$$\left(\frac{\bar{G}^0}{T_0}\right)_{Al} - \left(\frac{\bar{G}^0}{T_0}\right)_{As} - \int_{T_0}^{T_0 - \Delta T} \frac{\left(\frac{\bar{H}^0}{T}\right)_{Al} - \left(\frac{\bar{H}^0}{T}\right)_{As}}{T^2} dt = R \ln \frac{\bar{a}_{As}}{\bar{a}_{Al}}$$

Considerando la relación [1] se tiene:

$$-R \ln \frac{\bar{a}_{As}}{\bar{a}_{Al}} = \int_{T_0}^{T_0 - \Delta T} \frac{\left( \bar{H}_T^0 \right)_{Al} - \left( \bar{H}_T^0 \right)_{As}}{T^2} dT$$

En el caso de que la concentración de la disolución en el compuesto B no sea despreciable y si  $T = T_0 - \Delta T$  no está muy alejada de  $T_0$  y el diagrama de fase no presenta solubilidad sólida de B en A, tendremos:

$$R \ln \bar{a}_{Al} = \int_{T_0}^T \frac{\bar{L}_{if}}{T^2} dT$$

siendo  $\bar{L}_{if} = \left( \bar{H}_{T_0}^0 \right)_{Al} - \left( \bar{H}_{T_0}^0 \right)_{As}$  la entalpía molar estándar de fusión del compuesto 1.

$$[3] \quad \ln \bar{a}_{Al} = \frac{\bar{L}^0_{if}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Expresión que se conoce como ECUACION DE SCHRÖDER VAN LAAR

Si por el contrario, la variación de  $\bar{L}_{if}$  con la temperatura no es despreciable, tendremos:

$$\bar{L}_{if} = \bar{L}^0_{if} + \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_p dT \neq \bar{L}^0_{if} + \Delta \bar{C}_p (T - T_0)$$

$$\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_{pl} - \bar{C}_{ps}$$

de donde:

$$R \ln \bar{a}_A = \int_{T_0}^T \frac{\bar{L}^0_{if} - \Delta \bar{C}_p T_0 + \Delta \bar{C}_p T}{T^2} dt$$



integrando:

$$[4] \quad \ln \hat{\phi}_A = \frac{\bar{L}^0_{if}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta \bar{C}_p}{R} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \bar{C}_p}{R} \ln \frac{T}{T_0}$$

A partir de la ecuación [3] ó de la [4] se puede calcular la actividad  $\hat{\phi}_A$  en función de  $X_A$ , a partir de la curva experimental que da T en función de  $X_A$ . Ahora bien, la función  $\hat{\phi}_A = f(X_A)$  no es isoterma, ya que para cada composición  $\hat{\phi}_A$  se obtiene a la temperatura de primera cristalización. (132)(133)(134).

Teniendo en cuenta que la actividad puede sustituirse por el producto del coeficiente de actividad y la fracción molar, la expresión [3] quedaría:

$$\ln \gamma_{A1} + \ln X_{A1} = \frac{L^0_{if}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Si se representa  $\log X_{A1}$  en función de  $\frac{1}{T}$  debe obtenerse una línea recta, en el caso de que la disolución sea ideal según el criterio de RAULT. Las desviaciones con respecto a la recta darían una indicación acerca de los coeficientes de actividad.

Si la disolución es regular, tal y como las define HILDEBRAND, los coeficientes de actividad son diferentes de la unidad, viniendo dados por las expresiones:

$$RT \ln \gamma_A = b X_B^2$$

$$RT \ln \gamma_B = b X_A^2$$

siendo b una constante independiente de la temperatura pero dependiente de la naturaleza del disolvente y del soluto. La entalpía de la mezcla es:

$$\Delta H_m = b X_A X_B$$

Introduciendo estas expresiones en la ecuación [4] tendremos:

$$RT \ln X_A + b X_B^2 = L^{\circ} \text{if} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Si en lugar del compuesto puro A se considera el compuesto AB que se disocia según la reacción:



siendo su grado de disociación  $\alpha$ ; suponiendo que sea nula la entalpía de disociación, la constante de equilibrio del sistema AB-A puede escribirse:

$$K = \frac{\alpha (N_A + N_{AB} \alpha)}{(1-\alpha)(1+\alpha N_{AB})}$$

siendo:

$K$  = cte de equilibrio

$\alpha$  = grado de disociación del compuesto AB en una mezcla AB-A

$N_A, N_{AB}$  = fracciones molares, según pesos, de los componentes de la mezcla AB,A

La fracción molar real del componente AB será, por tanto:

$$X_{AB} = \frac{N_{AB}(1-\alpha)}{1+\alpha N_{AB}}$$

En el supuesto de que  $\bar{\Delta}C_p$  del compuesto AB sea nula, obtenemos de forma similar a la anterior la ecuación:

$$\ln X_{AB} = \frac{\bar{L}^{\circ} \text{if}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

donde  $T_0$  es la temperatura hipotética de fusión del compuesto AB no disociado: punto de fusión que tendría si pudiese fundir sin disociarse;  $T$  es la temperatura de fusión observada para la composición de fracción molar real  $X_{AB}$ ;  $\bar{L}^{\circ} \text{if}$  es la entalpía de fusión

Si la entalpía de fusión es conocida, introduciendo un valor de  $\Delta H_f$  en la expresión de la constante del equilibrio de disociación de AB puro, se obtiene un valor de K. Bajo el supuesto de que la entalpía de disociación sea nula:  $K=K'$ , obteniéndose un valor de  $\Delta H_f$  para cada composición. A partir de los citados valores se calculan los de  $X_{AB}$ , e introduciendo estos en la ecuación oportuna se obtienen los valores correspondientes de T para el rango de composiciones estudiadas.

Si el esquema de disociación escogido es el correcto, las temperaturas obtenidas deben coincidir con las encontradas experimentalmente.

#### Modelo iónico de TEMKIN

Las sales fundidas son de naturaleza iónica, es decir, están constituidas por una mezcla de iones, por lo que no es posible medir sus funciones termodinámicas. Únicamente son susceptibles de medida las funciones correspondientes a grupos eléctricamente neutros, tales como pares de iones. Así, por ejemplo, en la criolita fundida no se pueden medir las actividades del  $\text{Na}^+$  y del  $\text{AlF}_6^{3-}$ , sino del grupo neutro  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

HERASYMENKO (10) definió la actividad de un componente en una mezcla iónica ideal como el producto de las fracciones molares de los iones que forman el citado componente. Para ello suponía que los iones se distribuían aleatoriamente en la mezcla, independientemente de si estaban cargados positiva o negativamente. Esta suposición sólo es válida a muy altas temperaturas.

TEMKIN (135) consideró que una mezcla iónica ideal de sales fundidas puede tratarse como dos mezclas independientes: una de -

aniones y otra de cationes, siendo nulo el calor de mezcla. La actividad de un compuesto MA en una mezcla no ideal vendría dada por:

$$MA = \frac{M^+ \quad A^-}{i \quad M_i^+ \quad j \quad A_j^-} = X_M^+ \cdot X_A^- \cdot MA$$

Siendo  $X_M^+$  y  $X_A^-$  las fracciones molares de los cationes y de los aniones, respectivamente. La desviación con respecto a la idealidad viene expresada por el coeficiente de actividad MA.

El sistema, tal y como lo concibe TEMKIN, permite que todos los cationes pueden intercambiar posiciones independientemente de sus cargas, al igual que los aniones. Aún cuando se admite que el modelo propuesto por TEMKIN tiene validez limitada, es el que generalmente se emplea en los cálculos termodinámicos correspondientes al sistema criolita-alúmina.

El modelo puede resumirse en lo siguiente:

1. La entropía de mezcla es únicamente configuracional
2. En la sal fundida existen dos lotes de posiciones, unos para los cationes y otros para los aniones.
3. Los cationes y aniones están distribuidos aleatoriamente en las posiciones de cationes y aniones, independientemente de la magnitud de sus cargas.

De acuerdo con BOTZMANN, la entropía de un sistema o substancia puede expresarse como:

$$S = K \ln W$$

siendo  $K = \frac{R}{N}$  la cte. de Boltzmann, donde R es la cte. de los gases y N el nº de Avogadro

W da idea acerca del número de estados microscópicos diferentes - que pueden dar lugar al mismo estado macroscópico, esto es, el número de ordenamientos que pueden tener los átomos de una sustancia sin que varíen las propiedades macroscópicas de la misma.

En los cuerpos cristalinos, y con alguna modificación también en los líquidos y en los gases, los posibles microestados pueden dividirse en dos grupos:

1. Estados configuracionales
2. Estados vibracionales

De manera que la entropía puede escribirse como:

$$S = S_{\text{conf.}} + S_{\text{vibrac.}} = K \ln W_{\text{conf}} + K \ln W_{\text{vibrac.}}$$

$$W_{\text{total}} = W_{\text{conf.}} \cdot W_{\text{vibrac.}}$$

$W_{\text{conf}}$  indica el número de posibles ordenamientos atómicos en la red.

Si se considera una solución sólida o un compuesto que conste de átomos A y B, en la que tenemos N (nº de Avogadro) posiciones de red posibles y  $A$  átomos de A,  $B$  átomos de B, siendo:

$$A + B = N$$

podrán disponerse de  $W_{\text{conf.}}$  maneras diferentes

$$W_{\text{conf.}} = \frac{N!}{A! B!} = \frac{N!}{A! (N-A)!}$$

utilizando la aproximación de STERLING :

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{válida para cantidades elevadas})$$

tendremos:

$$S_{\text{conf.}} = K \ln W_{\text{conf}} = NK \left[ \frac{A}{N} \ln \frac{N}{A} + \frac{B}{N} \ln \frac{N}{B} \right]$$

$$S_{\text{conf.}} = -R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

siendo  $N_A$  y  $N_B$  las fracciones atómicas de A y B

Ya que la entropía configuracional de un compuesto puro es nula, la expresión anterior es también el  $S_{\text{conf}}$  de mezcla

$$S_{\text{conf}} = -R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

La entropía molar parcial sería:

$$\bar{S}_{AB} = -R (\ln N_A + \ln N_B)$$

Al estar determinada la entalpía de mezcla, principalmente, por la atracción electrostática entre iones de carga opuesta y la repulsión entre iones de la misma carga; para iones de tamaño similar, el cambio en la entalpía de mezcla puede ser pequeño y en ca sos extremos tomarse como nulo. Así:

$$\bar{G}_{AB} = RT \ln \bar{a}_{AB} = RT (\ln N_A + \ln N_B)$$

Si la mezcla de sales fundidas tiene bien un anión o catión común, y su fracción iónica correspondiente es por tanto la unidad, la actividad de la sal en cuestión será igual a la fracción iónica del ión no común.

Las fracciones iónicas dependerán del esquema de disociación escogido para la citada sal (135) (136) (137) (138) (139)

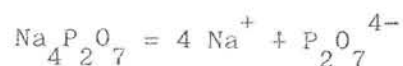
### III.3.4.2. Modelos propuestos

#### III.3.4.2.1. Parte rica en criolita

En la parte rica en criolita del diagrama de fase binario criolita-pirofosfato de sodio se han considerado dos esquemas de disociación diferentes, a saber:

##### Modelo I

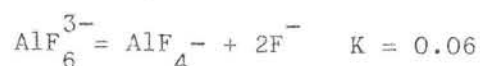
Disociación completa del pirofosfato de sodio según la reacción:



Disociación completa de la criolita según:



y disociación parcial del ión  $\text{AlF}_6^{3-}$ , según:



Los iones presentes serían, por tanto:

<u>CATIONES</u>	<u>ANIONES</u>
$\text{Na}^+$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
	$\text{AlF}_6^{3-}$
	$\text{AlF}_4^-$
	$\text{F}^-$

En la hipótesis de que sea nula la entalpía de disociación de la criolita, la constante de disociación es independiente de la temperatura.

Si denominamos:

$X$  = fracciones molares pesadas

$N$  = fracciones molares reales

= grado disociación del anión  $\text{AlF}_6^{3-}$

podemos escribir:

fracción molar pesada de la criolita :  $X$

" " " " pirofosfato :  $1-X$

IONES	MOLES
$\text{AlF}_6^{3-}$	$X(1- )$
$\text{AlF}_4^-$	$X$
$\text{F}^-$	$2 X$
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$1-X$

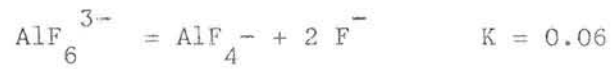
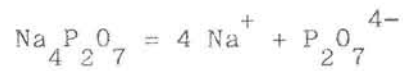
$$\text{MOLES} = 1 + 1 X$$

$$\begin{array}{l}
 N_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{X(1- )}{1+2 X} \\
 N_{\text{AlF}_4^-} = \frac{X}{1+2 X} \\
 N_{\text{F}^-} = \frac{2 X}{1+2 X}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} N_{\text{AlF}_6^{3-}} \\ N_{\text{AlF}_4^-} \\ N_{\text{F}^-} \end{array}} \right\}
 K = \frac{4 X^2 X^3}{(1- ) (1+2X )^2}$$

#### MODELO II

Este modelo considera, al igual que el modelo I, la disociación completa del Pirofosfato de sodio y de la criolita, así como la disociación parcial del ión  $\text{AlF}_6^{3-}$ , según las ecuaciones:





Igualmente, contempla la reacción del ión  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  con el  $\text{F}^-$  según la reacción:



Si denominamos:

Fracción molar pesada criolita : X  
 " " " pirofosfato : 1-X

tendremos:

IONES	MOLES
$\text{AlF}_6^{3-}$	$X(1- )$
$\text{AlF}_4^-$	X
$\text{F}^-$	$2 X-(1-X)$
$\text{PO}_4^{3-}$	$1-X$
$\text{PO}_3\text{F}^{2-}$	$1-X$
	$\text{MOLES} = 1 + 2 X$

Las fracciones molares reales ( N ) se escribirán:

$$N_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{X(1- )}{1+2 X}$$

$$N_{\text{AlF}_4^-} = \frac{X}{1+2 X}$$

$$N_F = \frac{2X + X - 1}{1 + 2X}$$

$$K = \frac{X(1+2X) - 1}{(1+2X)^2 (1- )}$$

Teniendo en cuenta que tal y como vimos en el apartado III.3.4.1. la temperatura de liquidus calculada viene dada por la ecuación:

$$T_{CAL} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R \ln N_{AlF_6}^{3-}}{L_{Na_3AlF_6}^{of}}}$$

en la que:  $R$  (cte. de los gases) = 8.3143 J

$L_{Na_3AlF_6}^{of}$  (Entalpía fusión criolita) = 114 KJ. mol<sup>-1</sup>

$T_0$  (Temp. fusión hipotética criolita)

se han calculado, para ambos modelos los valores de la citada - temperatura de liquidus. (Cuadro XXXV)

Los cálculos de detalle pueden observarse en Anexo I

En la fig. 87 se han representado las temperaturas de liquidus - obtenidas a partir de ambos modelos y las experimentales.

#### III.3.4.2.2. Parte rica en pirofosfato

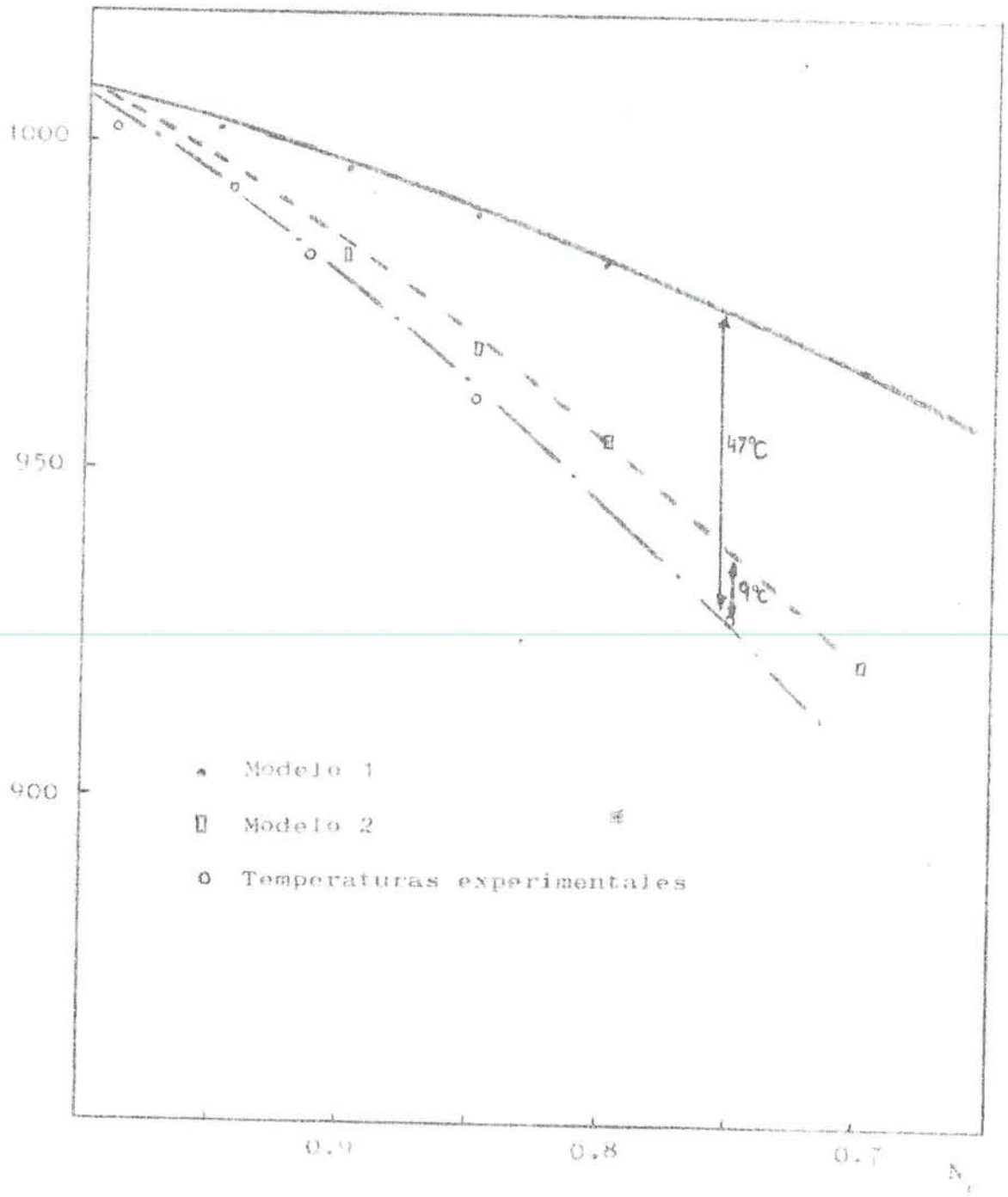
En la parte rica en pirofosfato del diagrama binario se han considerado 3 posibles esquemas de disociación, los cuales quedan - recogidos en el Cuadro XXXVI

## CUADRO XXXV

ALGUNOS VALORES CALCULADOS PARA DIFERENTES ESQUEMAS DE DISOCIACION  
 EN LA PARTE RICA EN  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  DEL SISTEMA  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

ESPECIES IONICAS	MODELO UNO			MODELO DOS			MODELO TRES					
	$\text{Na}^+$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ALF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	$\text{Na}^+$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ALF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; F <sup>-</sup>	$\text{Na}^+$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ALF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> ; F <sup>-</sup>	$\text{N}_\text{P}$	$\text{N}_\text{P}$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{T}_\text{CAL}$	$\text{N}_\text{P}$	$\text{N}_\text{P}$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{T}_\text{CAL}$	$\text{N}_\text{Na}^+$	$\text{N}_\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{T}_\text{CAL}$
	0,9864	0,9864	986,3	0,9864	0,9603	979,5	0,9864	0,9236	968,9			
	0,9556	0,9556	978,3	0,9556	0,8777	957,2	0,9556	0,7820	927,1			
	0,9259	0,9259	970,4	0,9259	0,8064	936,9	0,9259	0,6756	892,4			
	0,8542	0,8542	950,6	0,8542	0,6614	891,9	0,8542	0,4940	824,2			
	0,8431	0,8431	947,5	0,8431	0,6417	885,3	0,8431	0,4725	815,0			
	0,7551	0,7551	921,6	0,7551	0,5069	836,5	0,7551	0,3395	751,5			

DISMINUCION DEL PUNTO DE FUSION DE LA CRIOLITA  
POR ADICION DE PIROFOSFATO DE SODIO



$N_c$  nº de moles de criolita

FIG. 87

CUADRO XXXVI

DISTINTOS ESQUEMAS DE DISOCIACION EN LA PARTE RICA EN  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  DEL

SISTEMA  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Modelo	Esquema de disociación	Especies iónicas	Fracciones iónicas del $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ( $n_p \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, n_c \text{Na}_3\text{AlF}_6$ )
1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3\text{Na}^+ + \text{AlF}_6^{3-}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 4\text{Na}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Na}^+, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $\text{AlF}_6^{3-}$	$N_{\text{Na}^+} = 1$ $N_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = n_p / (n_p + n_c)$
2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3\text{Na}^+ + \text{AlF}_4^- + 2\text{F}^-$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 4\text{Na}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Na}^+, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $\text{AlF}_4^-$ $\text{F}^-$	$N_{\text{Na}^+} = 1$ $N_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = n_p / (n_p + 3n_c)$
3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 4\text{Na}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Na}^+, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $\text{Al}^{3+}, \text{F}^-$	$N_{\text{Na}^+} = (4n_p + 3n_c) / (4n_p + 4n_c)$ $N_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = n_p / (n_p + 6n_c)$

Las temperaturas de liquidus obtenidas mediante la aplicación de las ecuaciones conocidas se recogen en el Cuadro XXXVII. Para los cálculos, se ha tomado una entalpía de fusión del pirofosfato de sodio de  $51.619 \text{ KJ. mol}^{-1}$

En la figura 88 se ha representado la disminución de la temperatura de fusión del pirofosfato de sodio al adicionar criolita, en función del modelo de disociación elegido; así como las temperaturas de liquidus experimentales.

### III.3.4.3. Discusión

#### III.3.4.3.1. Parte rica en criolita

Tal y como puede apreciarse, las temperaturas de liquidus obtenidas a partir del modelo II se ajustan a las temperaturas experimentales mejor que las obtenidas a partir del modelo I.

A partir de los datos obtenidos puede sugerirse que en la zona rica en criolita del sistema binario el anión del pirofosfato de sodio reacciona con el  $\text{F}^-$  para formar dos especies iónicas:  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ . Debido a la similitud entre los iones oxígeno y flúor, ambos pueden substituirse mutuamente.

#### III.3.4.3.2. Parte rica en pirofosfato

El mejor ajuste con los datos experimentales se obtiene mediante el modelo III. Este modelo considera la disociación completa de la criolita, dando lugar a 7 partículas extrañas en la mezcla.

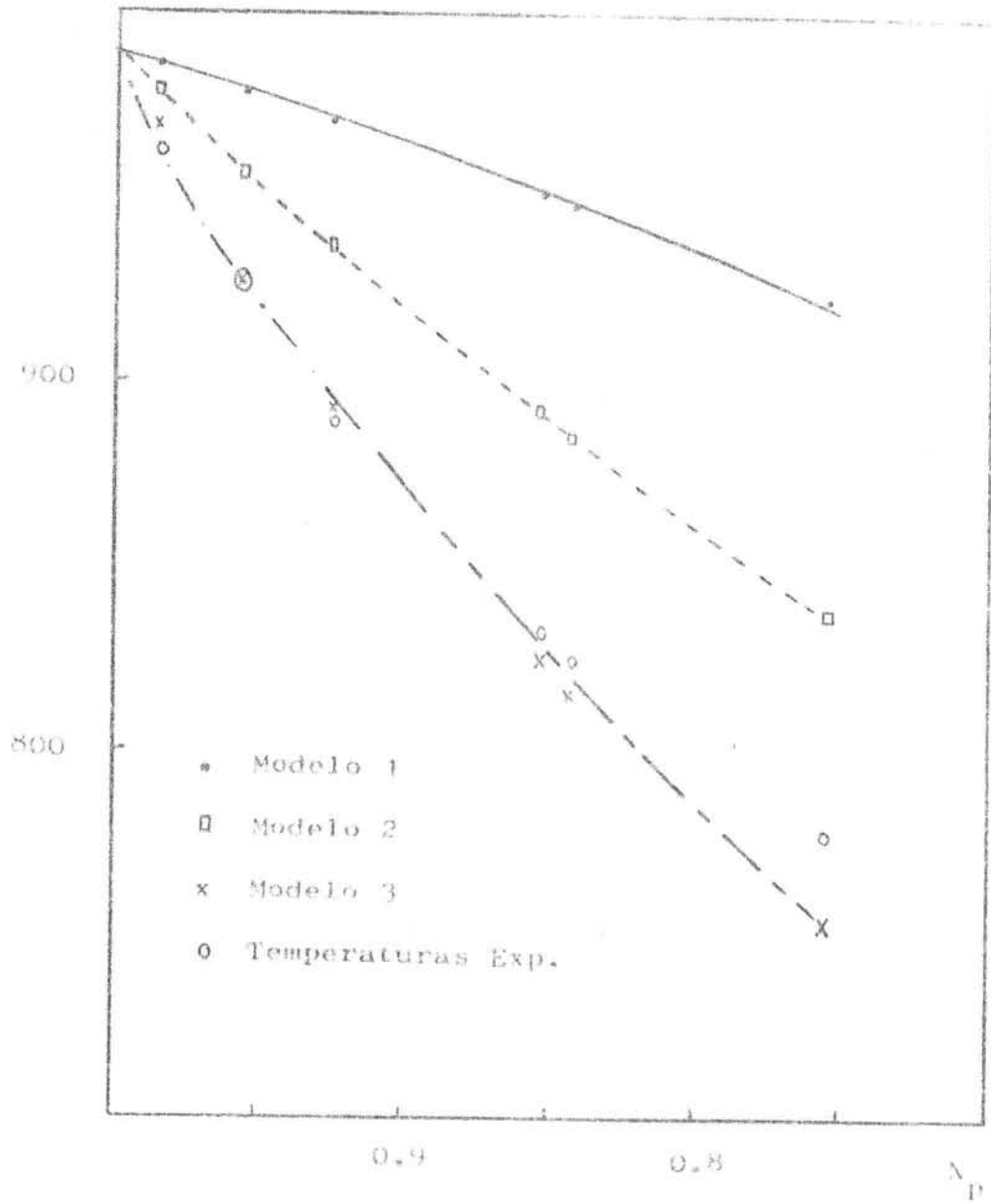
## CUADRO XXXVII

## ALGUNOS VALORES CALCULADOS PARA DIFERENTES ESQUEMAS DE DISOCIACION

EN LA PARTE RICA EN CRIOLITA DEL SISTEMA  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

ESPECIES IONICAS	MODELO UNO (K=0.06)		MODELO DOS (K=0.06)	
	$\text{Na}^+; \text{P}_2\text{O}_7^{4-}; \text{AlF}_6^{3-}; \text{AlF}_4^-; \text{F}^-$	$\text{N}_{\text{AlF}_6^{3-}}$	$\text{Na}^+; \text{PO}_4^{3-}; \text{PO}_3^{2-}; \text{AlF}_6^{3-}; \text{AlF}_4^-; \text{F}^-$	$\text{N}_{\text{AlF}_6^{3-}}$
	$\text{T}_{\text{CAL}}$	$\text{T}_{\text{CAL}}(^{\circ}\text{C})$		
	0.95	1002	0.90	983
	0.90	996	0.90	983
	0.85	989	0.85	969
	0.80	982	0.80	955
	0.70	966	0.70	921

DISMINUCION DEL PUNTO DE FUSION DEL PIROFOSFATO  
DE SODIO POR ADICION DE CRIOLITA



$N_p$  nº de moles de pirofosfato de sodio

FIG. 88



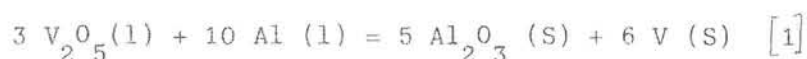
IV. REDUCCION ALUMINOTERMICA DE  
COMPUESTOS DE VANADIO Y FOSFORO

IV.1. INTRODUCCION

Tal y como señalamos en el capítulo III, el electrolito de una cuba industrial de producción de aluminio contiene impurezas que provienen de distintas fuentes. Inicialmente, la mayor parte de las impurezas se disolverán en el electrolito, y según su naturaleza se acumularán en éste, escaparán con los gases generados en el proceso, interaccionarán con el carbono y/o pasarán al aluminio. Por tanto, las impurezas afectarán a la composición del electrolito, la pureza del metal, el comportamiento del ánodo y del cátodo y/o el rendimiento de corriente.

Como se recordará, los compuestos de vanadio y fósforo son las impurezas más perjudiciales de cara a la disminución del rendimiento de corriente. Por ello, el estudio de la interacción entre el pentóxido de vanadio y el pirofosfato de sodio-disueltos en la criolita - con el aluminio metálico, adquiere importancia si se pretende conocer su posible influencia en el RC.

A partir de los datos termodinámicos disponibles (140), puede calcularse la energía libre de la reacción de reducción aluminotérmica entre el pentóxido de vanadio y el aluminio a 1300 K:



$$\Delta G_{1300 \text{ K}}^{\circ} = - 771,3 \text{ Kcal/mol}$$

Según se observa, es fuertemente negativa.

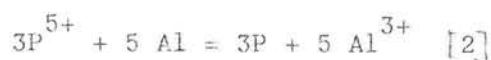
Si consideramos que en electrolitos saturados en alúmina la actividad de esta última es la unidad (52), al igual que la actividad del aluminio, la del pentóxido de vanadio será:

$$\text{V}_2\text{O}_5 = 3.74 \gamma_{\text{V}}^2 N_{\text{V}}^2 \cdot 10^{-44}$$

Aún cuando no se considere el coeficiente de actividad del vanadio en el aluminio ( $\gamma_V$ ), puede esperarse que en el equilibrio la actividad - del  $V_2O_5$  será muy baja, si existe.

Los cálculos termodinámicos indican, por tanto, la posibilidad de interacción entre el pentóxido de vanadio y el aluminio. Por otra parte, - es bien conocido que pueden prepararse aleaciones vanadio-aluminio mediante la reacción aquí considerada (141)

Igualmente, se ha publicado (122) que la interacción entre compuestos de fósforo y aluminio es también posible, según la reacción:



Las reacciones [1] y [2], caso de producirse, disminuirán el rendimiento de corriente y empeorarán la pureza del aluminio producido, debido a la reoxidación del aluminio metálico.

## IV.2. TECNICA EXPERIMENTAL

### IV.2.1. Equipo

En los experimentos se utilizó un horno de tubo vertical. El diseño - del mismo coincide prácticamente con el descrito por MOTZFELDT (124). En la fig. 89 puede observarse una fotografía del mismo.

El elemento calefactor estaba constituido por tres secciones de hilo de Kanthal embebidos en cemento refractario, pudiendo alcanzarse temperaturas de 1300°C.

La regulación del gradiente térmico en el horno se consiguió mediante la conexión de dos shunt en paralelo con los arrollamientos central y extremo del elemento calefactor. De esta forma pudo alcanzarse un gra



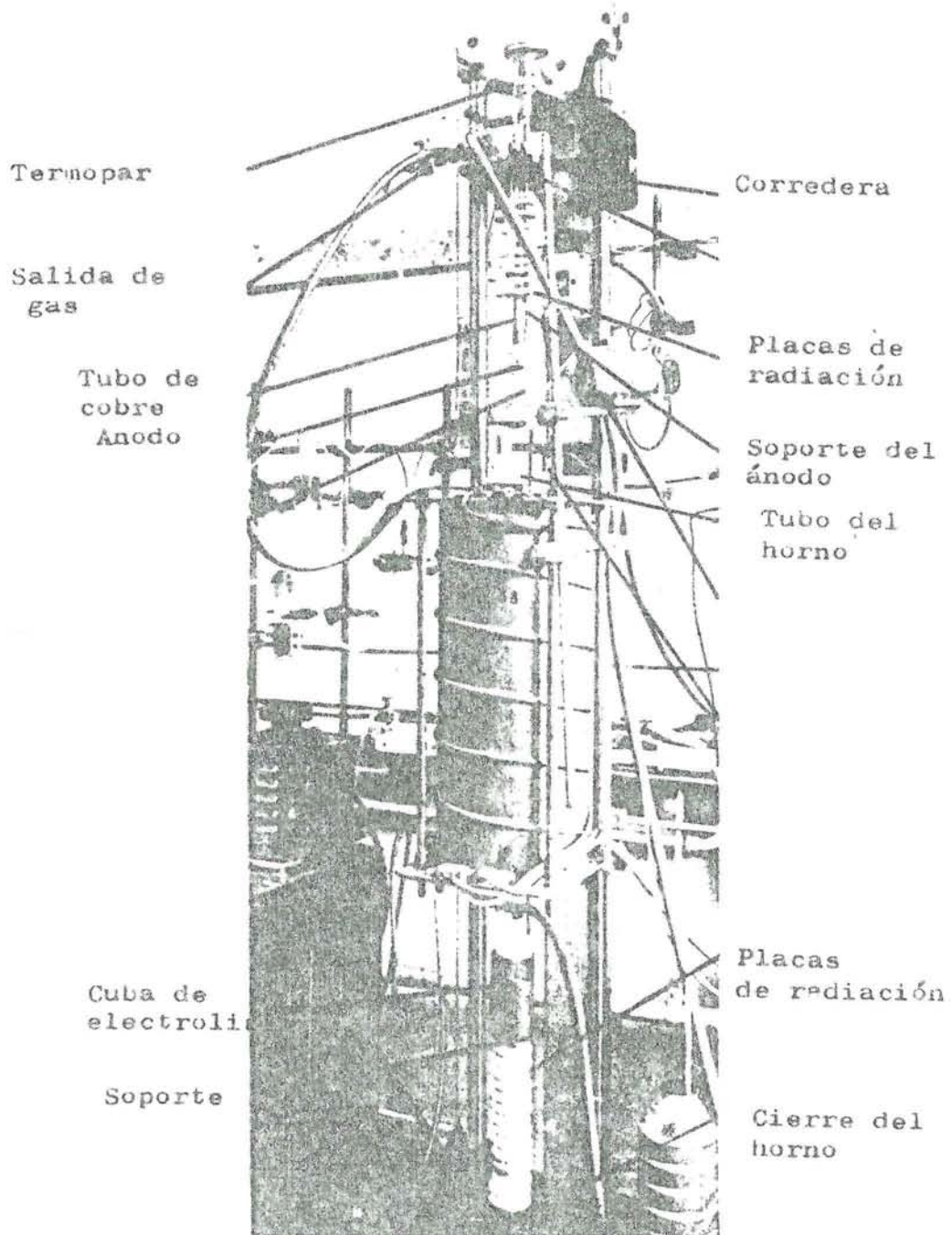


FIG. 89

diente de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  a lo largo de una zona de unos 15 cm. de largo, tal y como puede verse en la fig. 90.

El citado elemento, situado dentro de un recinto de cobre, parte accesible del horno, se mantuvo a temperatura ambiente mediante un serpentín de refrigeración.

La cámara de reacción estaba constituida por un tubo de alúmina sintetizada, o calidad Pithagoras, de 600 m/m. de longitud y 60 mm. de diámetro interno.

Esta cámara se cerró mediante sendas tapas de latón que deslizaban a lo largo de una corredera. Las citadas tapas fueron diseñadas para permitir la introducción de los elementos necesarios en la realización del ensayo, tales como: agitadores, toma de muestras, entradas de gas, electrodos, etc; todo ello procurando un cierre estanco de la citada cámara de reacción.

Todo el conjunto se montó en una estructura metálica que además de soportar el conjunto permitía abrir fácilmente la tapa superior, la inferior o ambas a la vez.

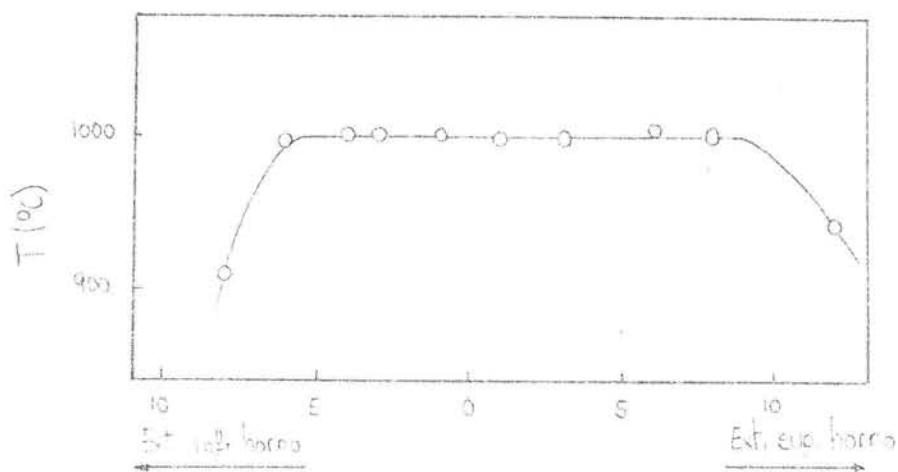


Fig. 90

Los crisoles utilizados fueron de grafito, calidad ECV Union Carbide. En el interior de los mismos se dispusieron sendos tubos de alúmina sinterizada de 40 mm. de diámetro interior para evitar el contacto - entre el aluminio metálico y el grafito, minimizando así la forma- - ción de carburo de aluminio, además de para tener la misma interfase metal-electrolito que en los experimentos de electrolisis a conside- rar en el capítulo V

La mezcla fue agitada en algunos ensayos mediante un agitador de Ni- truro de boro roscado a un eje de acero inoxidable conectado a un mo- tor externo. En otros ensayos se procedió a la agitación mediante - burbujeo de Argon (99,997%), suministrado por Norsk Hydro A/S. Con - este fin se roscó un tubo de grafito de alta pureza en otro de acero inoxidable.

#### IV.2.2. Reactivos

- . Aluminio super puro (99,995%) suministrado por VIGELAND BRUG. No-- ruega.
- . Criolita natural; cristales escogidos, IVIGTUT (Groenlandia)
- . Pentóxido de vanadio; reactivo analítico J.T.Baker Chemicals, De-- renter (Holanda)
- . Alúmina pura; Riedel de Häen, AG, Seelze, Hannover. La alúmina se calcinó a 1000°C durante 4 horas antes de usarla.
- . Pirofosfato de sodio; preparado según se indicó en el apartado III. 3.2.2.

#### IV.2.3. Método operativo

El fondo del crisol fue cubierto con una capa de aluminio (45g). Encima de ésta se dispuso una mezcla de criolita saturada con alúmina con teniendo cantidades variables de pentóxido de vanadio o pirofosfato de sodio. El peso de la mezcla criolitaria fue de unos 140 g.

El crisol se dispuso en la zona isoterma del horno. Alcanzada la temperatura programada, normalmente 1000°C, se conectó la agitación.

Durante el experimento se tomaron muestras, a intervalos de tiempo regulares, introduciendo una varilla de acero en la mezcla. El botón de aluminio, extraído del crisol una vez enfriado éste, fue refundido y cuarteado para analizar el contenido en vanadio. Los análisis, tanto del baño como del metal, se realizaron por absorción atómica.

Se realizaron ensayos con duraciones de tiempo variables: una, dos y tres horas.

#### IV.3. RESULTADOS

Para conocer el posible cambio de composición con el tiempo, se mantuvo a 1000°C durante 2 horas, en crisol de platino, una mezcla de criolita y 1,5% de pentóxido de vanadio. A lo largo del experimento se tomaron distintas muestras para analizar el contenido en vanadio de la mezcla. Los resultados obtenidos se presentan en la fig. 91. Tal y como puede apreciarse, en ausencia de aluminio metálico la composición de la mezcla no varía en función del tiempo.

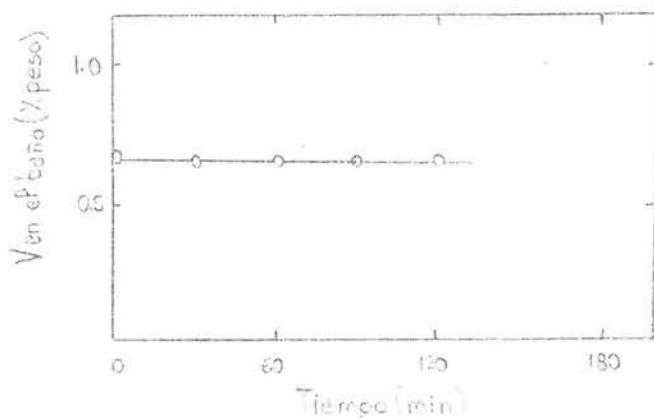


Fig. 91

Cuando se introduce aluminio metálico en el sistema, el contenido de vanadio en el baño se reduce hasta 50 ppm (límite de detección del procedimiento analítico seguido) a los 90 min. En la fig. 92 puede apreciarse la variación que experimenta la concentración de vanadio en la mezcla con el tiempo de reacción para contenidos iniciales en  $V_2O_5$  del 0,1% y del 1,5%, respectivamente.

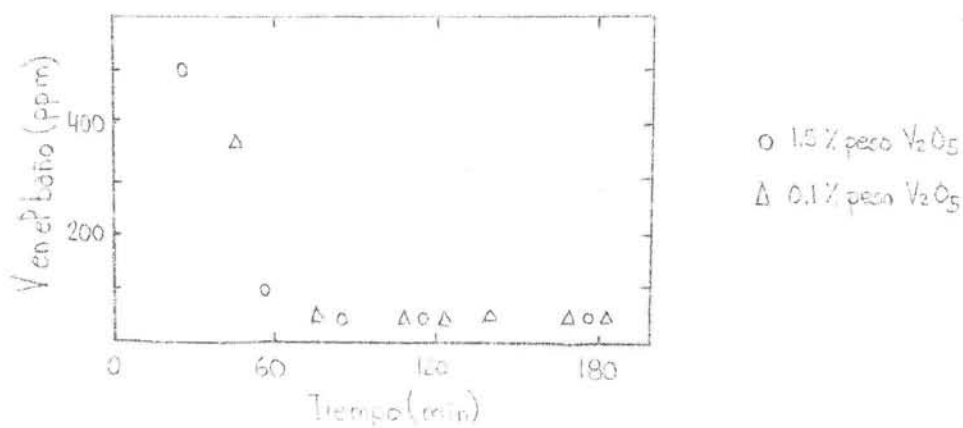


Fig. 92

En la fig. 93 se ha representado el contenido en vanadio del metal obtenido en dos series de experimentos diferentes, uno de ellos realizado con agitación mecánica (170 rpm) en la interfase baño-metal y el otro con burbujeo de gas ( $70 \text{ ml. min}^{-1}$ ) 2,5 cm. por debajo de la superficie del mismo.



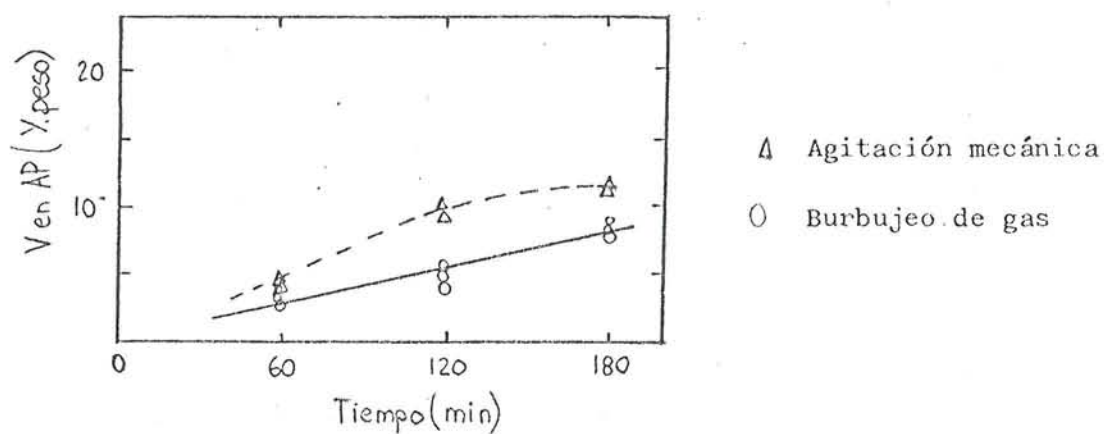


Fig. 93

En la fig. 94 se observa la distribución del contenido en vanadio entre el baño y el metal correspondiente a un ensayo realizado con agitación mecánica en la interfase metal-baño. La concentración de vanadio en la zona próxima a las paredes es muy superior a la obtenida en el centro del botón de aluminio.

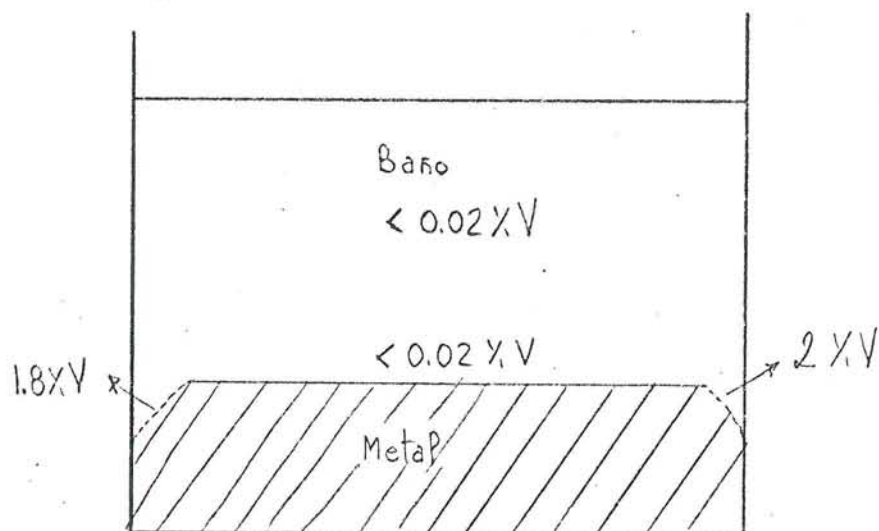


Fig. 94

Para estudiar la reacción entre el pirofosfato de sodio y el aluminio se procedió a la adición de 0,5% P (como pirofosfato) a una mezcla de criolita saturada en alúmina. Al cabo de 1 hora de permanencia a 1000° C y al proceder a la extracción del crisol del horno se observó que la reacción producida había sido tan violenta que toda la mezcla fue proyectada fuera del crisol, encontrándose nódulos metálicos.

A raíz de esta experiencia se disminuyó la concentración de pirofosfato empleada, realizándose ensayos con 400 y 200 ppm P en la criolita. Para estas concentraciones el comportamiento del sistema fue normal. Después de los experimentos se observó que parte del fósforo producido condensó en las placas de radiación situadas en las zonas frías del horno. Cuando se intentó recoger muestras de este condensado para su análisis, combustionó por fricción. Por tanto, al menos cualitativamente pudimos observar que como consecuencia de la reacción entre el baño y el metal evoluciona fósforo en estados de oxidación inferiores.

A lo largo del experimento se tomaron muestras cada 20 min., analizándose el contenido en fósforo por espectrofotometría. Se observó un comportamiento similar al del vanadio.

IV.4. DISCUSION

THONSTAND y co.(115) indican que la presión de vapor de la criolita no se incrementa de forma significativa cuando se añade pentóxido de vanadio. El experimento llevado a cabo en ausencia de aluminio metálico con firma esta afirmación.

Como lo muestran las figuras, la concentración inicial en  $V_2O_5$  del baño no tiene influencia en el contenido residual del baño al cabo de 90 minutos de tiempo de reacción. Por tanto, la reacción procede de acuerdo con los cálculos termodinámicos.

Cuando se agita la interfase baño-metal, la cantidad de vanadio introdu cida en el metal es mayor que cuando se emplea burbujeo de gas en el se ño del baño. Todo parece indicar que la difusión del vanadio en el alu- minio es la etapa más lenta. Cuando se agita dicha interfase el trans- porte de materia se ve favorecido, como lo muestra el perfil de concen- traciones de la fig. 94.

La reducción y oxidación cíclica de los compuestos de vanadio y fósforo parece posible, particularmente en el caso del fósforo. Este mecanismo daría lugar a una evidente pérdida de rendimiento de corriente.

V. CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CUBAS  
DE LABORATORIO Y MEDIDA DE LA INFLUEN-  
CIA EN EL RC DEL VANADIO Y FOSFORO

## V.1. INTRODUCCION

El rendimiento de corriente de una cuba de electrolisis, en adelante denominado RC, se expresa como la relación entre la cantidad de aluminio - realmente producido y la que se debería de producir según las leyes de - Faraday.

Existen dos métodos claramente diferenciados para medir el RC: cálculo - de la cantidad de aluminio depositada en el cátodo y medida de la rela-- ción existente entre el dióxido y el monóxido de carbono contenido en - los gases producidos.

Los métodos basados en el primer principio son particularmente útiles pa - ra calcular el RC a largo plazo, habiéndose desarrollado varias técnicas que emplean la dilución de metales, como el cobre, o trazadores radiacti - vos (142)(143). Su ámbito de aplicación se reduce a cubas industriales.

La técnica de análisis del gas se emplea para medir el cambio que experi - menta el RC durante cortos períodos de tiempo, obteniéndose así el deno - minado RC instantáneo. En cubas industriales el método se utiliza para - medir la influencia en el RC de operaciones tales como: picado, colada, cambio de ánodos o arranque de agujas, etc; siendo también el más adecua - do para la medida del RC en cubas de laboratorio, bien sea mediante cro - matografía o por absorción del dióxido de carbono en ascarita.

El RC depende de un gran número de variables, entre las que se pueden - citar: temperatura, distancia interpolar, densidad de corriente, compo - sición del baño, diseño de la cuba, etc. Para estudiar la influencia de cada una de estas variables en el RC se debería proceder a la modifica-- ción de una de ellas, manteniendo constantes todas las demás.

Desafortunadamente, en una cuba industrial resulta imposible materiali-- zar tal deseo, ya que la interrelación existente entre las citadas va - riabiles lo impide.

Así por ejemplo, el aumento de la distancia interpolar supone un incremento de la caída óhmica en el electrolito y por tanto de la generación de calor en el sistema, con obvia influencia en la temperatura de operación. Por el contrario, las cubas de laboratorio son el medio experimental idóneo para estudiar la influencia de una determinada variable en el RC. Sin embargo, como aspecto negativo debe señalarse el que no constituyen un modelo exacto de la cuba industrial. Entre las diferencias más importantes ha de señalarse también que mientras las cubas industriales generan su calor internamente, debido fundamentalmente a la caída óhmica en el electrolito, las de laboratorio precisan de una fuente externa de calor. Por otra parte, el régimen hidrodinámico de una cuba industrial es difícilmente reproducible en una pequeña cuba de laboratorio.

No obstante, y aún cuando los resultados obtenidos en una cuba de laboratorio no puedan extrapolarse directamente a escala industrial, éstos permiten estudiar la influencia de distintas variables en el RC. Tal y como señalan FELLNER y co. (144) las cubas de laboratorio son particularmente adecuadas para estudiar el efecto de los aditivos en el RC.

Durante los últimos diez años se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar una técnica fiable que permita medir la influencia que las distintas variables de operación ejercen en el RC. Hasta el momento se han presentado resultados relativos a: Comportamiento de las cubas de laboratorio (145); distancia interpolar, temperatura y adiciones de cloruro sódico, fluoruro de magnesio y criolita de litio (144); contenido en alúmina del electrolito (146); concentración de iones sodio (147); disminución de la concentración de alúmina y tensión de la cuba (148); régimen hidrodinámico y adición de fluoruro de litio (149); geometría de la cuba, convección del baño y reacción de Boudonard (150)

En este trabajo hemos estudiado la influencia que tienen en el RC parámetros de operación de las cubas de laboratorio tales como: volumen de

baño, calidad y tamaño del ánodo. Con ello hemos pretendido definir las condiciones óptimas de operación de las citadas cubas.

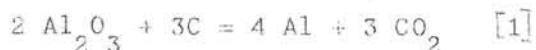
Finalmente hemos realizado medidas de la influencia en el RC de la adición de compuestos de fósforo y vanadio al electrolito.

## V.2. TECNICA EXPERIMENTAL

### V.2.1. Introducción

El método universalmente empleado para medir el RC en pequeñas cubas de laboratorio - 5A - es la denominada técnica de análisis del gas producido, que permite determinar la relación existente entre los contenidos en dióxido y monóxido de carbono de aquél.

La técnica está basada en la suposición de que el gas producido como consecuencia de la reacción primaria de electrolisis es  $\text{CO}_2$ , según la reacción:



Esta hipótesis viene avalada por los resultados de numerosos trabajos de investigación en cubas de laboratorio (151) (152), los cuales permiten concluir que a densidades de corriente normales el producto primario es  $\text{CO}_2$ .

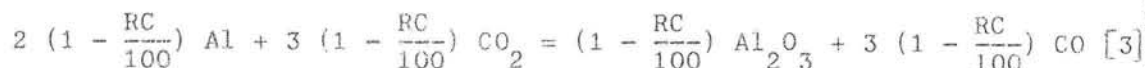
Si se supone que la disminución del RC se debe a la reoxidación del aluminio por los gases anódicos, según la reacción [2], y que no existe otra fuente de generación de CO, es posible deducir una relación entre el RC y la composición del gas:



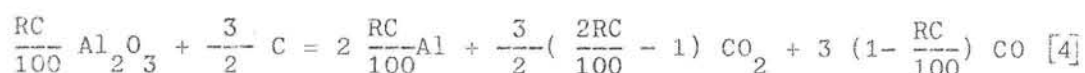
Expresando la pérdida de peso de aluminio como disminución del RC, tendremos:

$$\text{Al perdido} = \left(1 - \frac{\text{RC}}{100}\right) \text{Al teórico}$$

De manera que la ecuación puede escribirse:



Sumando las ecuaciones, tendremos la reacción global :



Ya que suponemos que el gas generado en el ánodo contiene sólo CO y CO<sub>2</sub>, su composición puede calcularse a partir de la estequiometría de la reacción [4], de manera que:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{2\text{RC}}{100} - 1\right)}{\frac{3}{2} \left(\frac{2\text{RC}}{100} - 1\right) + 3 \left(1 - \frac{\text{RC}}{100}\right)} \times 100$$

De manera que:

$$\text{RC} = 50 + \frac{1}{2} (\% \text{CO}_2)$$

#### ECUACION DE PEARSON - WADDINGTON

Debido a que en la práctica el gas producido estará diluido por otros gases, la fórmula a aplicar será:

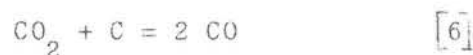
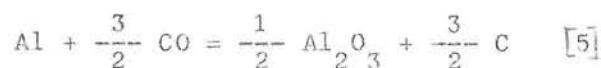
$$\text{RC} = 50 + \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}_2 + \% \text{CO}}$$



Por tanto, siempre y cuando se conozca la relación dióxido de carbono/monóxido de carbono es posible obtener el correspondiente RC

En la práctica, las hipótesis realizadas para deducir la fórmula no son estrictamente válidas, ya que la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  puede alterarse por la verificación de reacciones secundarias.

Entre éstas pueden citarse: Reducción del monóxido de carbono a carbono elemental según la reacción [5] ; Reacción de Boudouard [6] ; Penetración de aire en el sistema; Presencia de humedad; Comportamiento de los materiales. Entre otros, GRJOTHEIM y co. (144) (146) (148) han realizado estudios acerca de la influencia de las reacciones parásitas enunciadas.



Se han propuesto diferentes correcciones a la fórmula de PEARSON-WADDINGTON (153) (154) (155). Todas ellas consideran la influencia de reacciones secundarias, principalmente la reacción de Boudouard y la oxidación del carbono por el aire. Sin embargo su aplicación, caso de emplearse, queda limitada a cubas industriales, ya que dadas las posibilidades de control que ofrecen las cubas de laboratorio la fórmula fundamental es suficientemente precisa.

Disponiendo del montaje experimental adecuado, el contenido en dióxido y monóxido de carbono de los gases anódicos puede analizarse por cromatografía con una frecuencia de 6 a 8 minutos, lo que permite trazar y estudiar la variación del RC con el tiempo.

Otra técnica para medir el RC consiste en recoger la cantidad de oxígeno total que se produce durante la electrolisis. Esta puede relacionarse con la cantidad de aluminio producido, de manera que la relación entre este valor y la producción teórica de aluminio nos permitiría obtener el RC del experimento considerado. El resultado sería, por supuesto, el valor medio del RC durante el tiempo de conexión de la línea de absorción.

La fórmula de cálculo a utilizar en este caso se deduce de la siguiente forma:

Sea:

- a - el peso en gramos del  $\text{CO}_2$  generado como producto primario de la reacción de electrolisis.
- b - el peso en gramos del  $\text{CO}_2$  generado por oxidación del CO que contienen los gases anódicos en un lecho de óxido de cobre.

La cantidad total de oxígeno absorbido será:

$$\text{Oxígeno absorbido (g)} = \frac{16}{44}(2a + b) \quad [7]$$

Según las leyes de Faraday, la cantidad de oxígeno que se debería generar sería:

$$\begin{array}{l} \text{Producción teórica de} \\ \text{oxígeno (g)} \end{array} = 16 \frac{It}{2F} \quad [8]$$

Siendo:

I = intensidad total (A)

t = duración electrolisis (h)

F = cte. de Faraday (26.8 Ah)

Por tanto, el RC será la relación existente entre las ecuaciones [7] y [8] .

$$RC = 121,8 \left( \frac{2a+b}{It} \right)$$

La cantidad total de oxígeno generada no varía como consecuencia de la verificación o no de la reacción de Boudouard, mientras que el RC obtenido mediante cromatografía sí, por lo que la comparación de los resultados obtenidos con uno y otro método permitirá conocer si la reacción de Boudouard tuvo lugar o no.

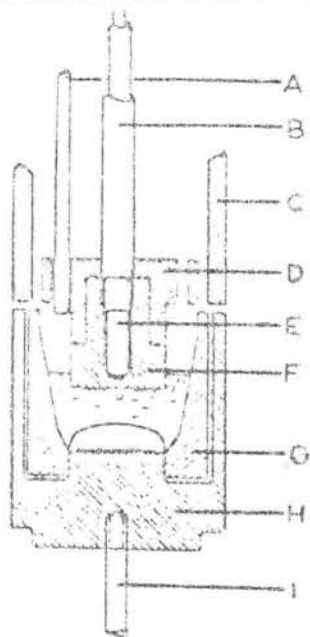
#### V.2.2. Equipo

El análisis de la bibliografía existente nos ha permitido aprovechar la experiencia de los investigadores que nos han precedido en el intento de encontrar el diseño óptimo de una cuba de electrolisis de laboratorio para medir en ella el RC.

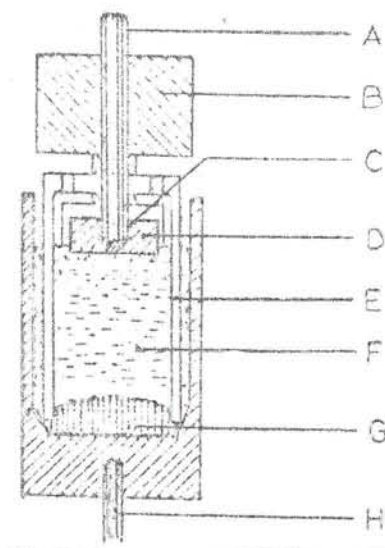
En la fig. 96 pueden observarse distintos diseños utilizados a lo largo de los últimos años. Como característica general podemos destacar la tendencia hacia el empleo de cubas más estancas al gas, con objeto de evitar el contacto entre éste y los materiales de la cuba, especialmente el hierro y el carbono. Al evitar este contacto se disminuye la probabilidad de verificación de reacciones que alteren la relación  $\frac{CO_2}{CO}$

En la fig. 97 puede apreciarse el diseño de cuba empleado en este trabajo. En líneas generales corresponde al utilizado por NORDSTAD (156). La cuba propiamente dicha estaba contenida en un crisol de grafito-calidad AVC suministrado por Union Carbide . Las paredes del crisol se protegieron con un tubo de alúmina sinterizada de 40 -

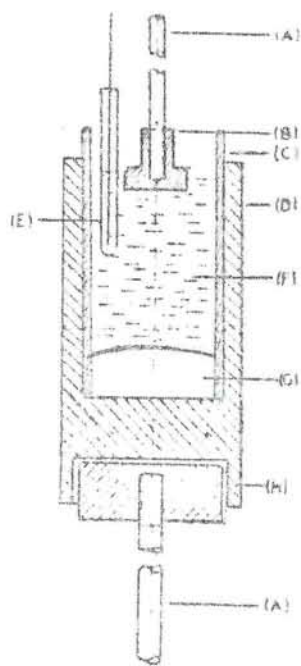
VARIOS DISEÑOS DE CUBAS PARA MEDIDA DEL RC



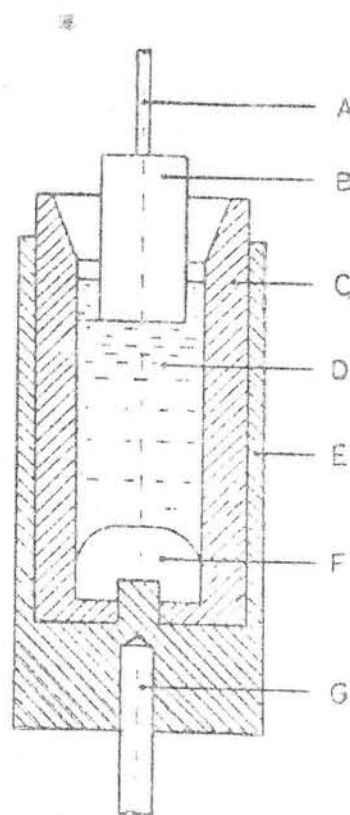
A. Tubo alúmina B. Tubo Inconel  
C. Tubo alúmina D. Funda NB  
E. Tubo termopar F. Anodo de  
grafito G. Funda NB H. crisol  
de grafito I. Tubo inconel



A. Tubo acero B. Cemento  
C. Funda NB D. Anodo de  
grafito E. Campana NB  
F. Electrolito G. Cátodo  
aluminio H. Tubo acero

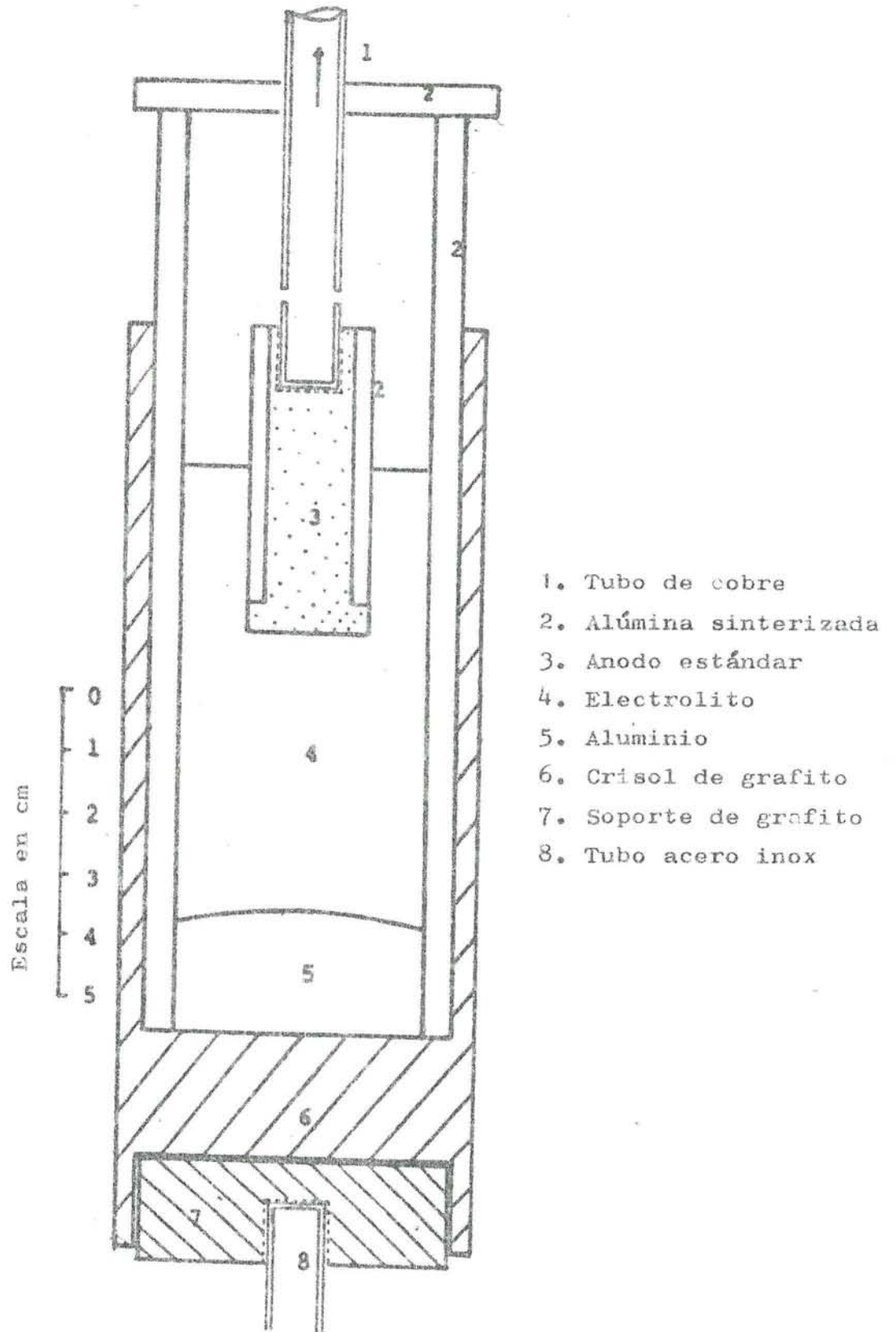


A. Acero inox B. Anodo grafito  
C. NB o Alsiint D. Crisol grafi-  
to E. Electrodo ref. Al F. Elec-  
trolito G. Cátodo aluminio H.  
Soporte grafito



A. varilla niquel B. Anodo grafito  
C. NB D. Electrolito E. Crisol  
grafito F. Cátodo aluminio  
G. Acero inox

FIG. 96



DISEÑO DE CUBA PARA HORNO ESTÁNDAR

FIG. 97

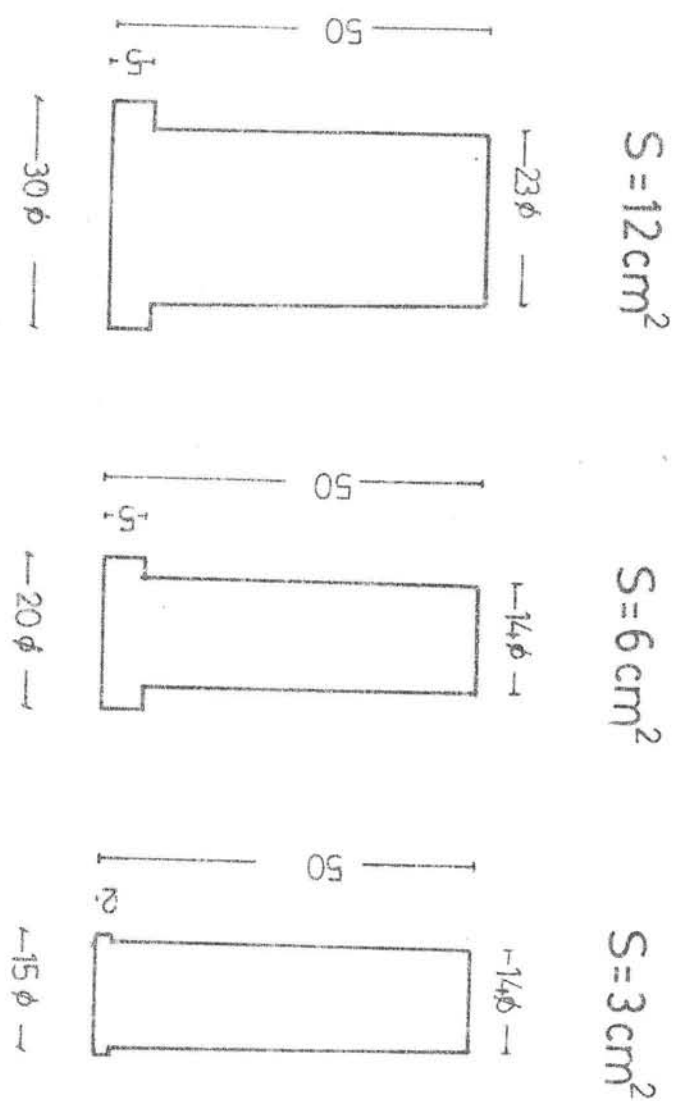
mm. de  $\emptyset$  interior, que impedía tanto el depósito de aluminio en las paredes del crisol como el contacto entre el grafito y los gases anódicos. La parte superior de la cuba se cerró con una tapa también de alúmina sinterizada en la que se practicó un agujero a través del cual se introdujo un tubo de cobre. Este tubo de cobre ejercía también las funciones de soporte del ánodo y salida de gases.

El ánodo fue confeccionado con grafito de alta densidad,  $1,89 \text{ g cm}^{-3}$  - calidad Graph-I-Tite de Carborundum Co.-. Las dimensiones del ánodo estándar fueron 20 mm.  $\emptyset$  y 50 mm. de alto. Para estudiar el efecto del tamaño del ánodo en el RC se emplearon 3 dimensiones diferentes, mecanizándose todos tal y como puede apreciarse en la fig. 98, con objeto de que una vez protegido su cuello por un tubo de alúmina sinterizada se evitase el contacto de cualquier parte que no fuese la superficie inferior y lateral con los gases.

La cuba fue situada en la zona isoterma del horno de tubo vertical - que ya fue descrito anteriormente, dándose una visión de conjunto en la fig. 99. El posicionamiento de la misma dentro del horno se realizó mediante un soporte cilíndrico de grafito-calidad AVC de Union Carbide -, atornillado en un tubo de acero inoxidable, protegido a su vez por un tubo de alúmina sinterizada. El soporte de grafito sirvió también de contacto catódico.

La estanqueidad de la cámara de reacción del horno se consiguió mediante el empleo del equipo adecuado, existiendo un manómetro en el montaje para comprobar la calidad del cierre.

El control de temperatura durante el experimento se consiguió por medio de un termopar Chromel-Alumel colocado en la mitad del horno y próximo al arrollamiento de Kanthal, conectado a un controlador EURO THERM modelo PID-SCR. El empleo de dos shunt, actuando cada uno de ellos sobre parte del arrollamiento del horno, permitió obtener



DIMENSIONES ANODOS UTILIZADOS

FIG. 98

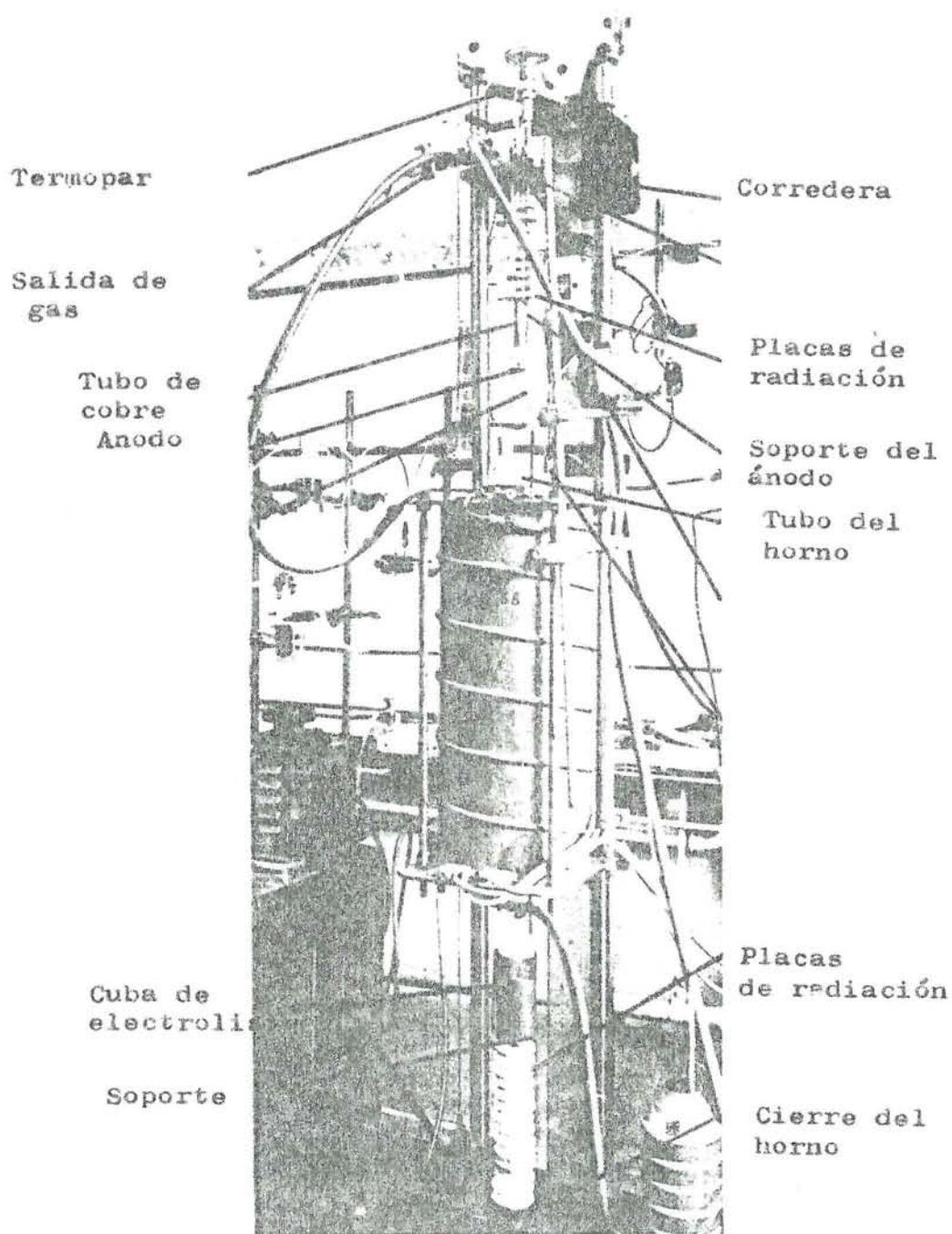


FIG. 99

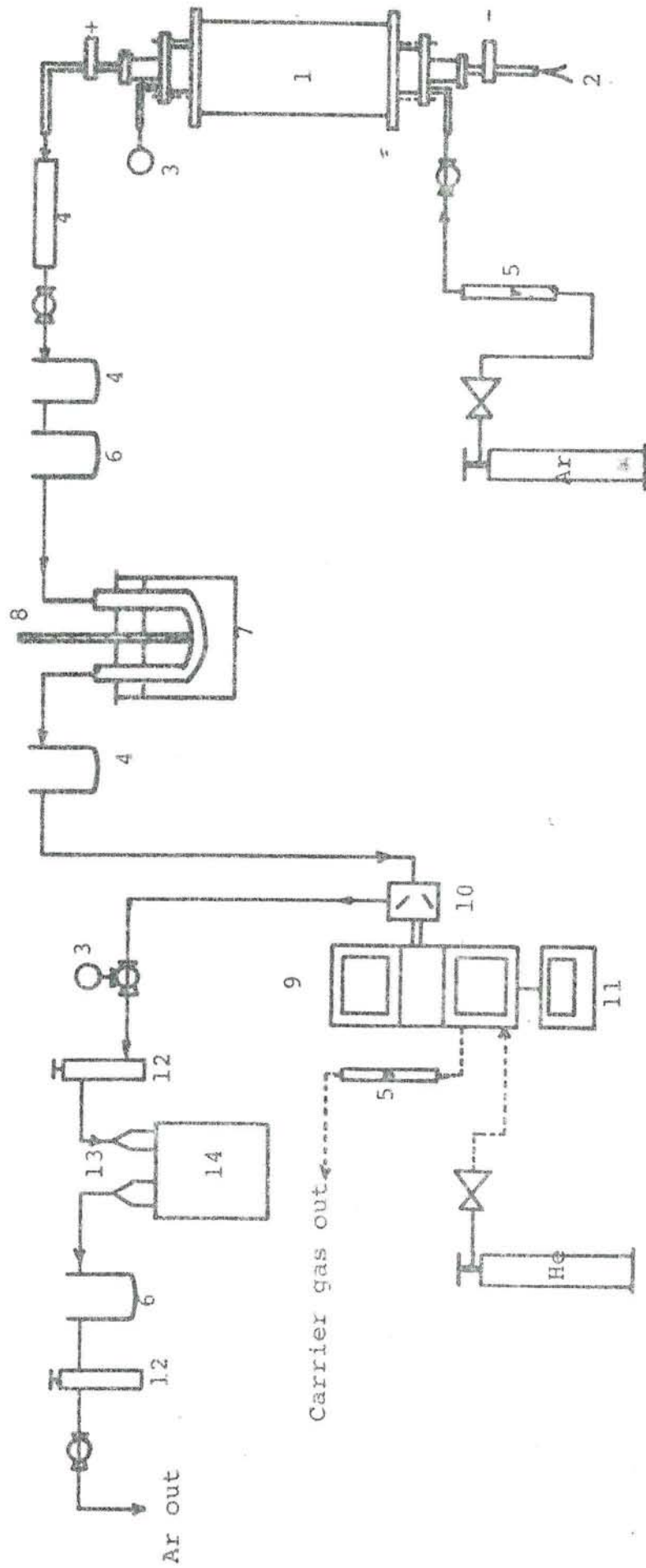


un gradiente térmico de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  entre el fondo del crisol y 6.5 cm. por encima de éste. Este gradiente térmico se consideró aceptable, ya que el tubo de cobre debido a su alta conductividad impide mejorarlo.

La temperatura de la cuba durante el experimento se midió por medio de un termopar Pt/Pt 10% Rh, calibrado frente al punto de fusión de la plata, cuya unión caliente fue colocada en la base del soporte de grafito. La diferencia entre esta temperatura y la del baño se midió en ensayos de calibración realizados meticulosamente.

La fuente de energía estuvo constituida por un equipo Hewlett-Packard modelo 6964A, operado galvanostáticamente. La intensidad utilizada en los experimentos realizados con el ánodo estándar fue de 53 A, que corresponden en ese caso a una densidad de corriente de  $0.85 \text{ A. cm}^{-2}$ . La intensidad y la tensión durante la electrolisis se recogieron mediante un registrador de dos plumas modelo Omniscribe de la casa HOUSTON. La intensidad se midió como diferencia de potencial entre los bornes de una resistencia calibrada. El cálculo de la intensidad promedio durante el experimento se realizó mediante el empleo de un datalogger modelo FLUKE 2242B y una impresora Teletype modelo 43. La frecuencia utilizada de chequeo del canal fue de 1 minuto (Fig. 100).

En la fig. 101 puede observarse el montaje de la línea de recogida y análisis del gas producido. En primer lugar el gas pasa a través de una trampa rellena de lana de vidrio para captar las posibles partículas arrastradas por la corriente. A continuación se disponen sendas trampas conteniendo perclorato magnésico y fluoruro sódico, mantenido este último a  $110^{\circ}\text{C}$  en un baño de glicerol termostatado; el objeto de estas trampas es retener la humedad y el fluoruro de hidrógeno, respectivamente. El gas se introduce a continuación en el capilar de alimentación a un cromatógrafo Carlo Erba Fractovap mod. C., de manera que según se posicione éste se introduce una muestra de 3 ml en el mismo o se dirige el gas hacia el tren de absorción.



- 1. Horno
- 2. Termopar Pt-Pt 10% Rh
- 3. Manómetro
- 4. Trampa de polvo
- 5. Medidor caudal
- 6. Trampa de humedad
- 7. Trampa de NaF termostataada con glicérol para absorción de HF y SiF<sub>4</sub>
- 8. Termómetro de contacto
- 9. Cromatógrafo
- 10. By-pass de muestreo
- 11. Registrador
- 12. Torres de absorción de CO<sub>2</sub>
- 13. Lecho de óxido de cobre para oxidar el CO a CO<sub>2</sub>
- 14. Pequeño horno laboratorio

ESQUEMA DE LA LINEA DE RECOGIDA Y ANALISIS DEL GAS PRODUCIDO

FIG. 101

En el cromatógrafo se instaló una columna de "molecular sieve 5A" y otra de Chromosorb 105. La primera de ellas absorbe el dióxido de carbono y separa el resto de compuestos, mientras que la segunda separa el dióxido del resto.

La calibración del cromatógrafo se hizo inyectando 1 ml de un gas estándar de composición (15.0%  $\text{CO}_2$ ; 7,23% CO; 5,13%  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ ) de la casa Scott Specialty gases, con precisión de análisis  $\pm 2\%$ . En todos los experimentos se realizaron calibraciones del equipo antes de y al final de los mismos, sin encontrarse valores significativamente distintos en ambos instantes. Como gas portador se empleó Helio a una presión de  $1.2 \text{ Kg. cm}^{-2}$ , la intensidad del filamento fue de 190 mA. El cromatógrafo se conectó a un registrador HITACHI-PERKIN ELMER mod. 159, provisto de un integrador de la casa DISK INSTRUMENT INC para determinar el área de los picos

El tren de absorción se compuso de una torre de absorción rellena de asbestos y perclorato magnésico para absorción del  $\text{CO}_2$ . El CO fue oxidado a  $\text{CO}_2$  haciéndolo pasar por una trampa conteniendo óxido de cobre y mantenida a  $600^\circ\text{C}$  mediante un pequeño horno. El  $\text{CO}_2$  así producido se absorbió en una segunda torre idéntica a la primera (Fig. 101).

En determinados experimentos se empleó una cuba de tamaño superior a la estándar (fig. 102). En este caso el horno empleado fue mayor

### V.2.3. Reactivos

- Criolita natural, cristales escogidos procedentes de Ivigtut (Groenlandia).
- Alúmina, pura Riedel de Häen AG. Se calcinó a  $1000^\circ\text{C}$  durante 4 horas y se conservó en secador hasta su utilización.

- Aluminio, super puro 99,995%, suministrado por Vigeland Bruk. Noruega.

#### V.2.4. Método operativo

Uno de los parámetros a controlar en la realización de los distintos ensayos es la distancia interpolar, habida cuenta de la influencia que tiene en el RC. Para asegurar que en todos los ensayos la distancia interpolar era la misma, previamente a la realización de éstos se introdujo una pieza de madera de 6 cm. en el crisol, descendiendo el ánodo hasta que hiciese contacto con la misma. Efectuando una marca en el tubo de cobre que soportaba el conjunto anódico se podía garantizar que la distancia interpolar era la misma en todos los ensayos. Algunos experimentos se realizaron a distancia interpolar superior, empleándose en este caso un taco de madera de 6,5 cm. en lugar de 6 cm.

En todos los casos la composición de la mezcla fue criolita saturada con alúmina, siendo las cantidades de baño y metal 170 g y 50 g, respectivamente. Para estudiar la influencia del volumen de baño en el RC se emplearon en algunos casos cantidades de baño comprendidas entre 135 g y 170 g.

A causa de la tensión superficial existente en el contacto alúmina-electrolito-aluminio, la interfase de contacto electrolito-metal no es plana. Por tanto, la altura de metal en el centro del crisol no es la correspondiente a un volumen cilíndrico sino superior. Introduciendo una varilla de acero en el crisol, una vez fundida la mezcla, se pudo comprobar que la citada altura era de 1,92 cm. en lugar de 1,74 cm.

Una vez posicionado el crisol en el horno, se procedía a purgar éste y la línea de gas mediante una bomba de vacío. Comprobada la estanqueidad del sistema se procedía a establecer un flujo de Argon a través del mismo controlando su caudal por medio de un rotámetro GEC Elliot en

200 ml. mín.<sup>+</sup>. Para evitar cualquier entrada de aire se mantuvo siempre una ligera sobrepresión de Argon.

Al cabo de 25 minutos de iniciado el ensayo, se procedía a desconectar las dos torres de absorción, pesándolas. Este peso era precisamente el de referencia para el cálculo del RC por el procedimiento de absorción del oxígeno producido.

Cuando la temperatura alcanzaba los 1000°C se procedía a realizar la calibración del cromatógrafo. Como ya se dijo anteriormente la calibración del mismo se efectuaba normalmente en este momento y al final del ensayo. El factor de respuesta, o lo que es lo mismo, la constante de cálculo para establecer la relación  $CO_2/CO$  era similar en ambos casos.

Al cabo de una hora de estabilización de la temperatura en el valor de consigna: 1000°C, se posicionaba el ánodo y comenzaba la electrolisis.

El análisis del gas por cromatografía se efectuó con una frecuencia de muestreo de 6 a 8 minutos. La línea de absorción se conectó después de registrar el máximo en la curva  $RC = f(\text{tiempo})$  y se desconectó 1 hora después de terminada la electrolisis.

En el Cuadro XXXVIII puede apreciarse la precisión estimada para los distintos cálculos efectuados.

#### Comprobación de la línea de absorción

Determinados autores (156) (157) publicaron que el rendimiento de la línea de absorción es en algunos casos superior al 100%. Ante esta información, que evidentemente denota un fallo en el sistema o en el método de trabajo seguido, se realizó una verificación sistemática de -

CUADRO XXXVIIIERRORES ESTIMADOS EN LA MEDIDA DEL RC

Peso torres absorción	+ 0.10%
Intensidad media	+ 0.032 A
Tiempo conexión línea absorción	+ 30 s
Factor respuesta cromatógrafo	+ 0.0315
RC cromatografía	+ 0.4%
RC absorción	+ 1.3%

ambos extremos. Para ello se utilizaron diferentes diseños de cubas. En todos los casos se empleó carbonato de calcio, que fue calentado hasta su total descomposición en  $\text{CO}_2$  y  $\text{CaO}$ , como compuesto generador de  $\text{CO}_2$ . El resumen de los datos obtenidos se recoge en el Cuadro - - XXXIX.

El único ensayo en el que se obtuvo un rendimiento significativamente superior al 100% fue el referenciado con el nº 80. Este resultado se debió al empleo de alúmina  $\gamma$  para evitar el contacto entre el fondo del crisol de grafito y el dióxido de carbono generado. Como es bien sabido, el contenido en humedad de esta alúmina puede ser superior al 1% (158). Por tanto, la cantidad total de oxígeno generado fue superior al correspondiente a la descomposición del carbonato de calcio.

Con objeto de conocer el cambio de peso de las torres de absorción - al calentar la cuba a  $1000^\circ\text{C}$  se realizó un ensayo en blanco. El incremento de peso observado puede corresponder a un 2% de corrección en los datos de absorción obtenidos. Debe considerarse que este valor es sólo ligeramente superior a la incertidumbre experimental de los cálculos de absorción.

En los ensayos referenciados con los nºs. 82 y 83 se puso de manifiesto que la utilización de acero inoxidable como soporte catódico afecta a la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , disminuyéndola. La reacción entre el hierro y el  $\text{CO}_2$  es termodinámicamente posible a partir de los 600K y se favorece cuando aumenta la temperatura.

Si la línea de absorción se desconecta inmediatamente después de no detectar picos con el cromatógrafo (atenuación 8), el rendimiento en oxígeno obtenido es inferior al teórico. Desconectándola al cabo de una hora, el citado rendimiento es próximo al 100%. BERSIMENKO y co. (147) hicieron observaciones similares.

## CUADRO XXXIX

ENSAYO	MONTAJE EXPERIMENTAL	INTRODUCIDO		ABSORBIDO		RENDIMIENTO
		CaCO <sub>3</sub> (g)	CO <sub>2</sub> equiv. (g)	CO <sub>2</sub> prá. (g)	CO <sub>2</sub> sec. (g)	
80	Fig. 1	3.43265	1.50438	1.48970	0.28110	108.37
81	Fig. 1 sin CaCO <sub>3</sub>	-	-	0.02020	0.02020	-
82	Fig. 2	2.72162	1.19275	1.1202	0.0528	96.12
83	Fig. 2 con soporte de acero inox protegido con alumina sinter.	3.00567	1.31723	1.28892	0.02479	99.55
84	Fig. 1 sin alumina	2.80979	1.23139	1.18440	0.11590	100.89

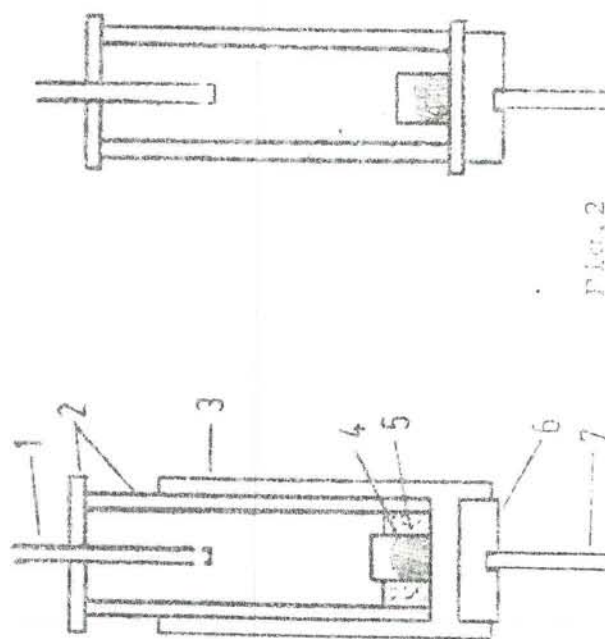


FIG. 2

1. Soporte anódico de cobre
2. Tapa y tubo de alumina sinterizada
3. Crisol de grafito
4. Crisol de alumina sinterizada sin CaCO<sub>3</sub>
5. Alumina en polvo
6. Soporte de grafito
7. Soporte de acero inoxidable



Cuando se introduce el crisol de grafito en el sistema (experimento - 84) la cantidad de CO recogida (peso de la 2ª torre de absorción) es mayor que cuando sólo se emplea alúmina sinterizada. Esto evidencia el papel que juega la reacción de Boudouard, incluso en la cuba semi-cerrada utilizada en este trabajo.

El conjunto de resultados obtenidos con respecto al comportamiento de la línea de absorción, permite establecer las siguientes conclusiones:

- Si el sistema se opera con meticulosidad el rendimiento en oxígeno es próximo al 100%
- El flujo de argón previo a la pesada de referencia de las torres de absorción debe mantenerse durante unos 25 minutos. De no hacerlo así la diferencia de densidades entre el argón y el aire puede afectar al peso de referencia.
- La línea de absorción no debe desconectarse hasta transcurrida una hora desde la no detección de picos en el cromatógrafo. Si las torres se desconectan antes la cantidad de oxígeno recogida será inferior a la total.
- Debe evitarse el empleo de materiales diferentes a la alúmina sinterizada, ya que afectan a la relación  $CO_2/CO$ . El soporte de acero inoxidable debe protegerse con un tubo de la calidad alúmina sinterizada o pitágoras.

#### Comportamiento de los tubos del horno

En los ensayos realizados con la cuba estándar se emplearon tubos de 60 mm. de  $\emptyset$  interno de calidad Alsint o Pithagoras.

La relación entre los diámetros externo de la cuba e interno del tubo se comprobó que es un factor crítico en la duración de los tubos, y - por tanto en el coste de los ensayos.

Cuando la distancia citada es muy pequeña, se forma un puente salino entre el crisol y el tubo, por efecto de los vapores generados. Esta interacción conduce al fallo irremediable del elemento calefactor del horno al cabo de 1 a 10 horas de operación del tubo a 1000°C. Nuestra experiencia indica que el cambio de la calidad del tubo, Alsint o Pithagoras, no tiene influencia en la duración del mismo.

Cuando se aumentó la separación crisol-tubo del horno (58,5 mm.  $\emptyset$  - - 85 mm.  $\emptyset$ ) la duración de los mismos mejoró sensiblemente, llegando a alcanzarse 40 horas de operación a 1000°C para la calidad Pithagoras en presencia, como es bien sabido, de fluorados.

### V.3. RESULTADOS

#### V.3.1. Influencia de los parámetros de operación en el RC (159)

Se estudiaron cuáles deben ser los parámetros de operación a controlar en una cuba de laboratorio para obtener medidas del RC que sean comparables de unos ensayos a otros.

##### V.3.1.1. Influencia del volumen de baño por encima de la superficie anódica.

Se realizaron varios ensayos con la cuba de electrolisis y el ánodo estándar, 40 y 20 mm. de  $\varnothing$  interno respectivamente.

Los resultados que se presentan en la fig. 103 corresponden a 2 experimentos realizados con una distancia interpolar de 4,3 cm. y volúmenes de baño encima del ánodo de 10 y 27 cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Como puede observarse, el efecto anódico se presenta antes cuando el volumen de baño situado en la zona superior (ver fig. 104) es menor. Para el primer ensayo el tiempo citado fue de 110 min., mientras que para el segundo se alcanzaron los 208 min.

El descenso del RC con el tiempo de electrolisis es más acusado cuanto menor es el volumen de baño, lo que se corresponde con un incremento más rápido de la tensión, tal y como muestra la fig. 105. En ambos casos la tensión, justo antes de producirse el efecto anódico, fue similar, así como el RC.

Se obtuvieron resultados similares en tres ensayos realizados a mayor distancia interpolar: 4,8 cm. en lugar de 4,3 cm. En las fig. 106 y 107 pueden observarse la evolución del RC y la tensión, respectivamente.

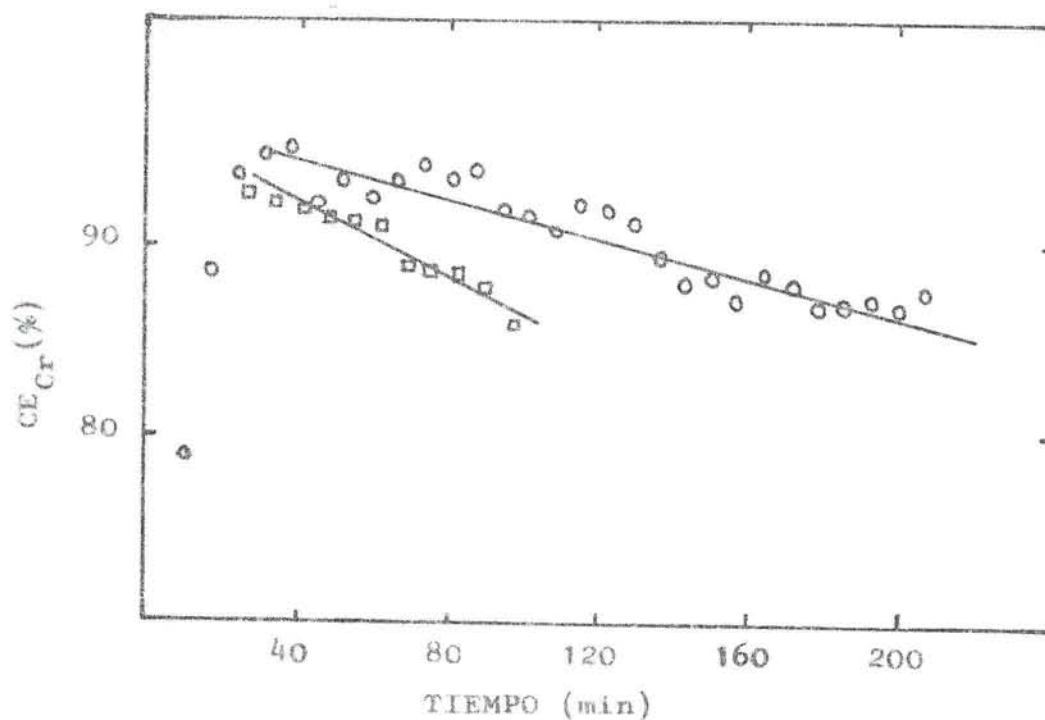


Fig. 103 Influencia de la altura de baño en el R. Faraday, (□ 1 cm ; ○ 2.7 cm). Cuba y ánodo estándar (40 y 20 mm de Ø interno, respectivamente). Distancia interpolar = 4.3 cm. Criolita saturada con alúmina. Temperatura = 1000 °C

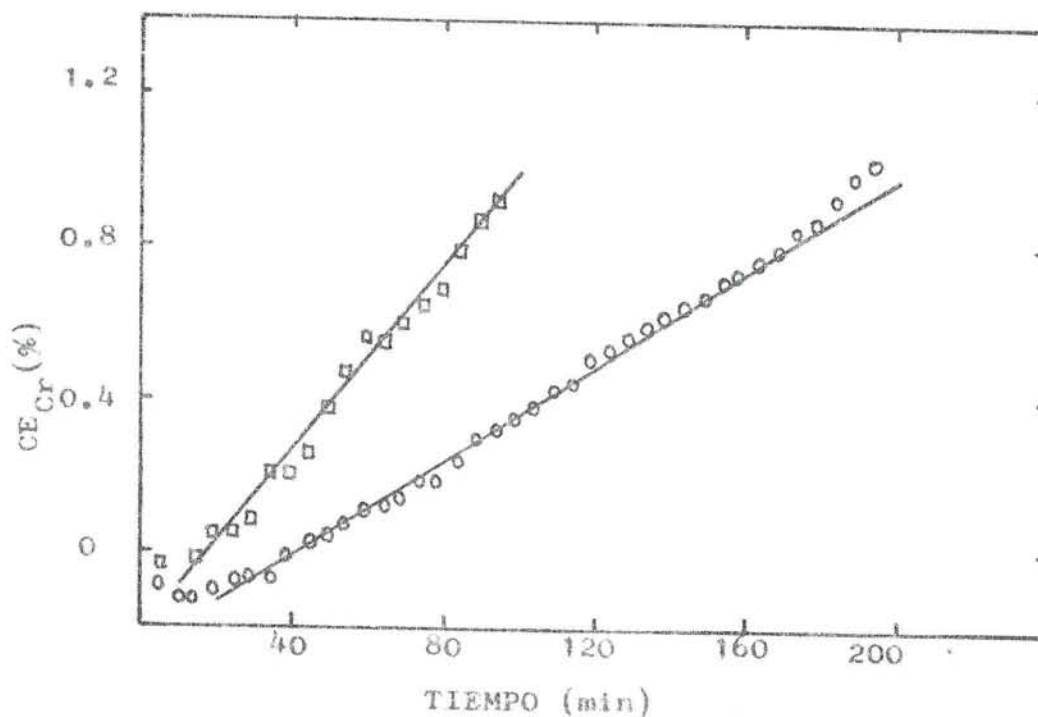


Fig. 105 Incremento de tensión experimentado durante la realización de los ensayos correspondientes a La Fig. 103

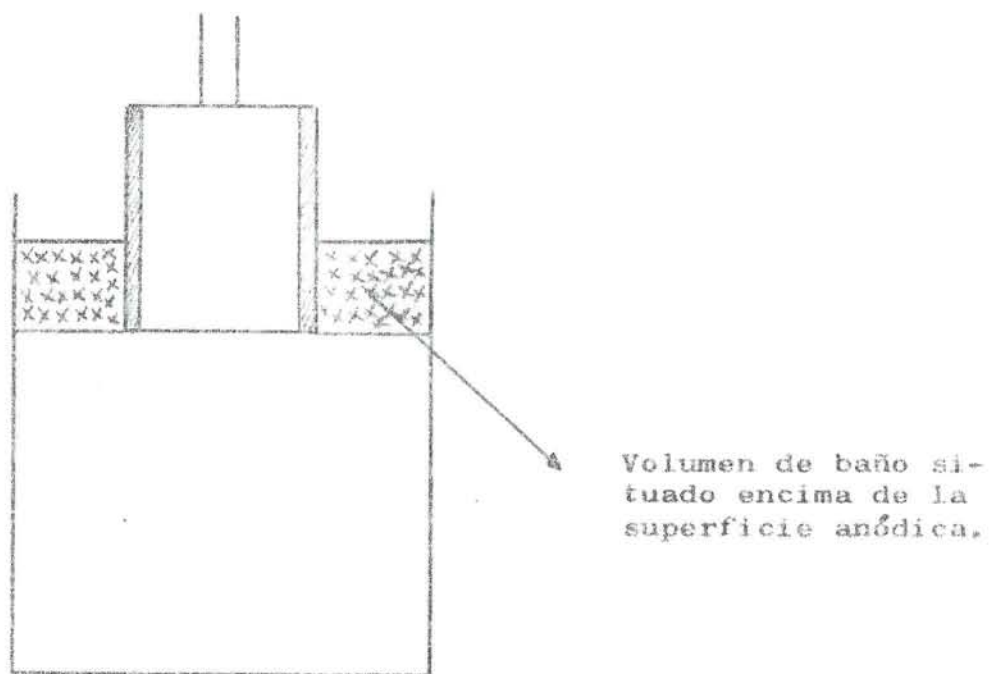


Fig. 104

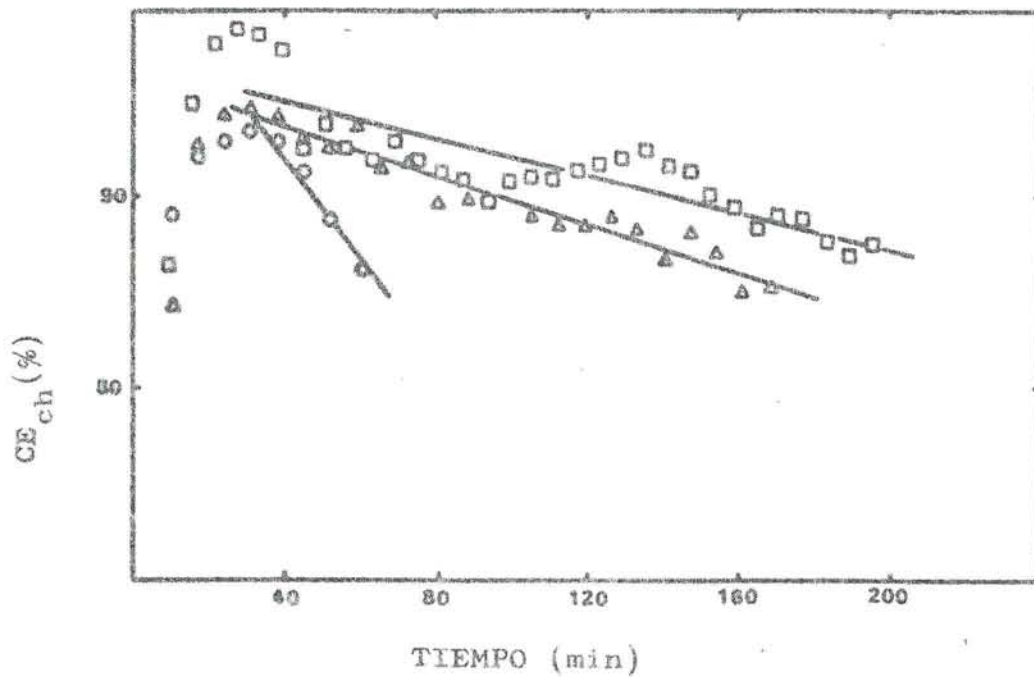


Fig. 106 Influencia de la altura de baño en el R. Faraday (  $\circ$  1 cm ;  $\Delta$  2 cm ;  $\square$  2.7 cm). Cuba y ánodo estándar (40 y 20 mm  $\phi$  respectivamente). Distancia interpolar 4.8 cm. Criolita saturada en alúmina. 1000°C

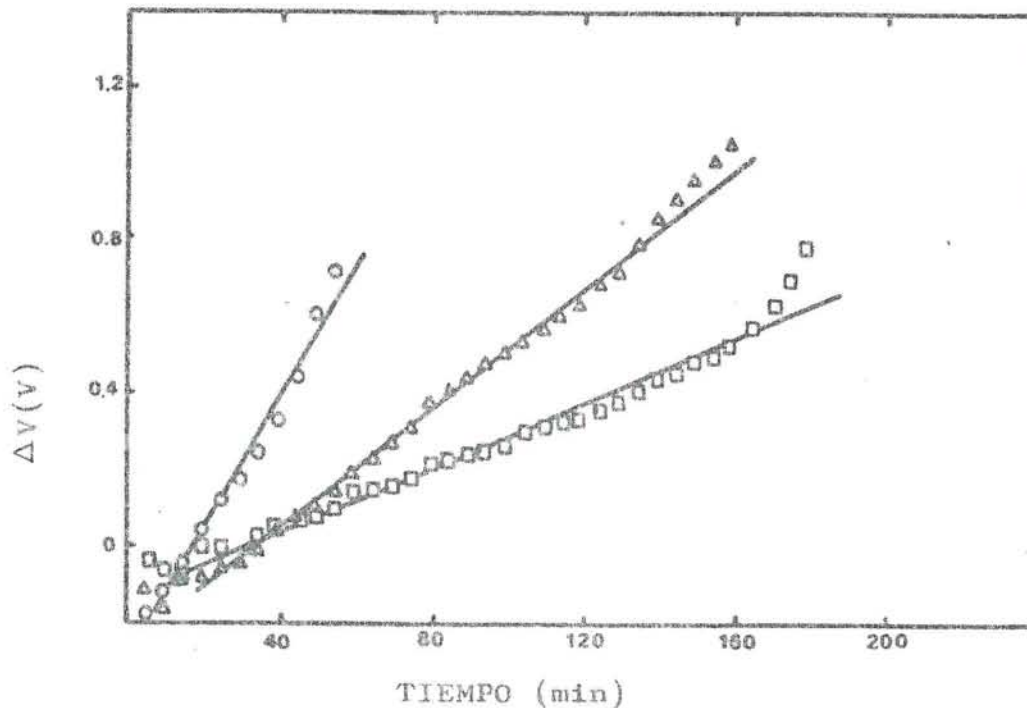


Fig. 107 Incremento de tensión experimentado durante la realización de los ensayos correspondientes a la Fig. 106

En el Cuadro XL se han representado los RC obtenidos para cada valor de sobretensión. Se observa que si bien la evolución del RC en función del tiempo, para cada uno de los ensayos, es significativamente distinta, cuando se consideran los mismos valores de sobretensión, el RC es similar en todos los experimentos.

Igualmente, se ha calculado la correlación existente entre la sobretensión y el RC para cada uno de los tres ensayos realizados con D.I. = 4,8 cm. Como puede apreciarse en el Cuadro XLI y en la fig. 108 las rectas de regresión son muy similares

Se realizó otra serie de experimentos con un ánodo mayor (30 mm.  $\emptyset$  interno) en la cuba estándar. Las distancias interpolares fueron respectivamente 4,5 y 4,2 cm., con volúmenes de baño por encima del ánodo de 15 y 19 cm<sup>3</sup>, respectivamente. Tal y como se observa, los resultados obtenidos son similares a los obtenidos con el ánodo pequeño (Fig. 109 y 110). La correlación entre el RC y el aumento de la tensión para ambos experimentos se presentan en la fig. 111 y Cuadro XLII

#### V.3.1.2. Influencia del tamaño del ánodo

Para estudiar la influencia del tamaño del ánodo se emplearon ánodos de 15,20 y 30 mm. de  $\emptyset$ , tanto en la cuba estándar como en la grande. Se realizaron varios experimentos a diferentes distancias interpolares para determinar cuál es la óptima. Esta averiguación es importante, ya que para valores superiores a uno determinado, la distancia interpolar no afecta al RC apreciablemente.

Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 112, observándose que al aumentar la distancia interpolar de 4,3 a 4,7 cm la diferencia en el rendimiento de corriente es inferior al 1%. Consecuentemente, se determinó que para realizar el estudio que nos ocupa la

CUADRO XL

RC OBTENIDOS A DIFERENTES VALORES DE SOBRETENSION

ENSAYO	RC <sub>max</sub>	RC V=0.10	RC V=0.20	RC V=0.30	RC V=0.40	RC V=0.50	RC V=0.60	RC V=0.70	RC V=0.80
120(o)	93.5	-	-	93.0	91.3	90.0	89.0	88.6	88.2
121( )	94.6	95.2	93.8	92.1	89.7	89.2	88.4	89.0	88.8
129( )	98.9	93.8	92.0	91.0	92.3	90.0	88.5	89.0	88.0

CUADRO XLI

CORRELACION RC = f (TIEMPO ELECTROLISIS)		CORRELACION RC = f (AUMENTO TENSION)							
RC = at + b		RC = a' V + b'							
ENSAYO	S <sub>RC</sub>	n	a'	b'	r <sup>2</sup>	n	a'	b'	r <sup>2</sup>
120(o)	3.07	5	-26.32	102.72	0.95	5	-7.05	94.71	0.95
121( )	4.23	20	- 6.45	96.35	0.93	20	-5.14	92.93	0.82
129( )	2.90	28	- 4.80	96.96	0.69	28	-7.98	94.58	0.59



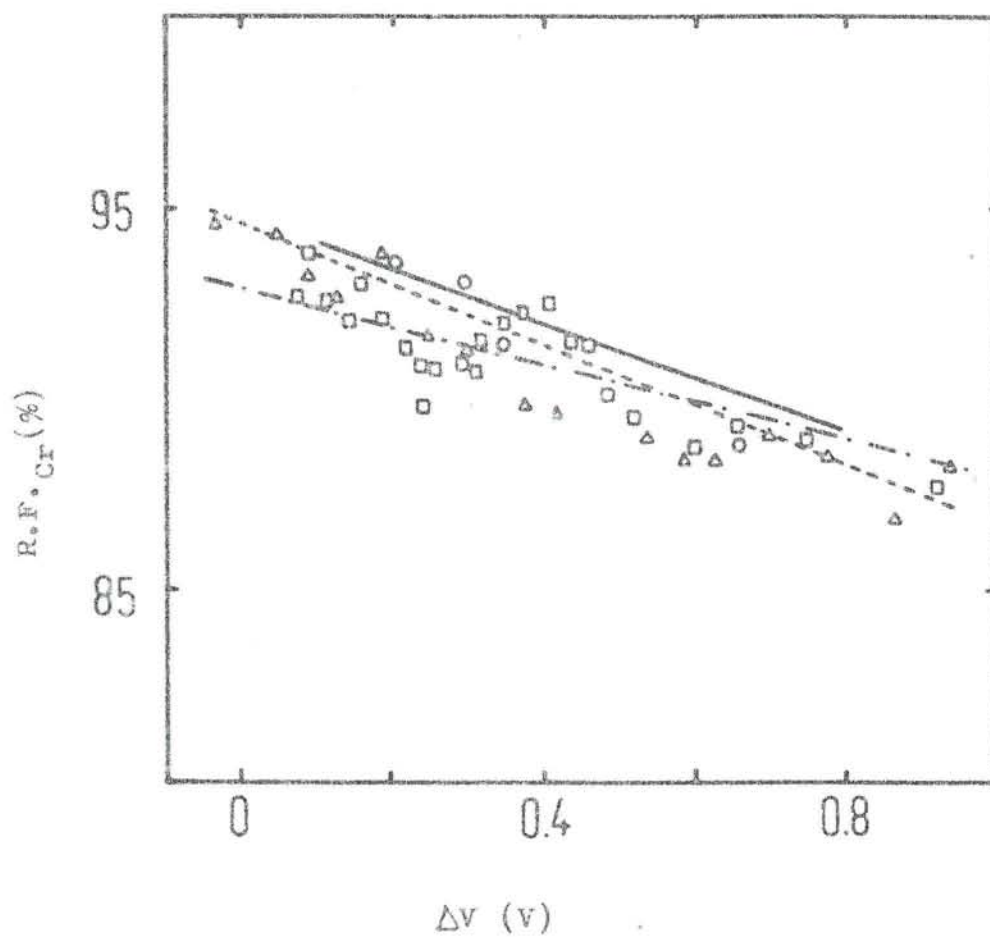


Fig. 108 Rendimiento Faraday en función del aumento de la tensión experimentado a lo largo de los ensayos 120 (o) ; 121 (Δ) ; 129 (□)

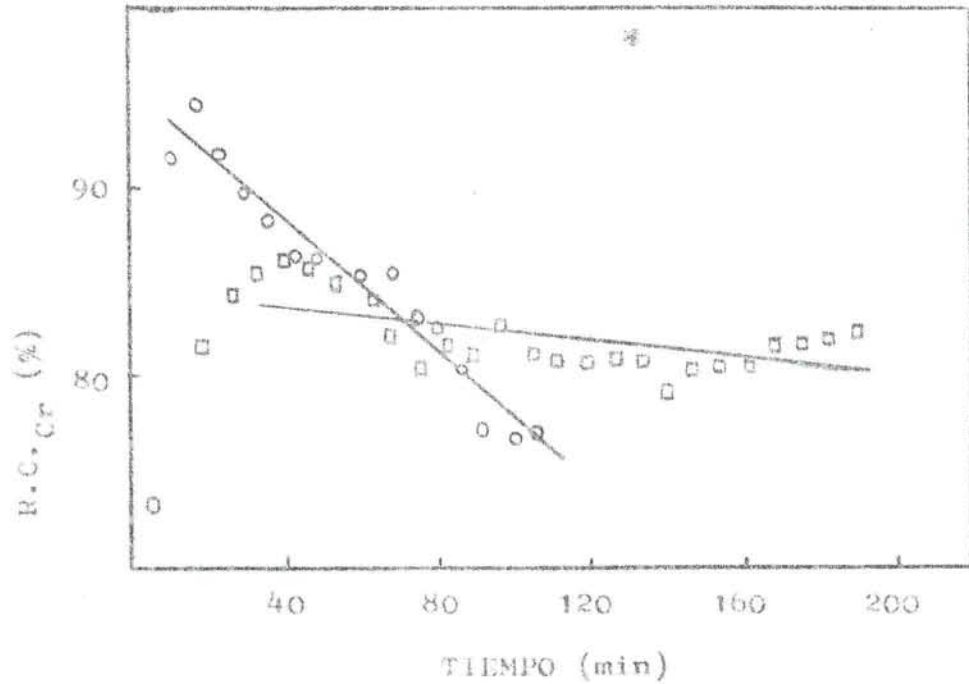


Fig. 109 Influencia del volumen de baño en el R.C. ( $15 \text{ cm}^3$ ;  $19 \text{ cm}^3$ ). Cuba estándar (40 mm D.I.); ánodo grande (30 mm D.I.). Distancia interpolar 4.5 y 4.2 cm, respectivamente. Criolita saturada en alúmina a  $1000^\circ\text{C}$

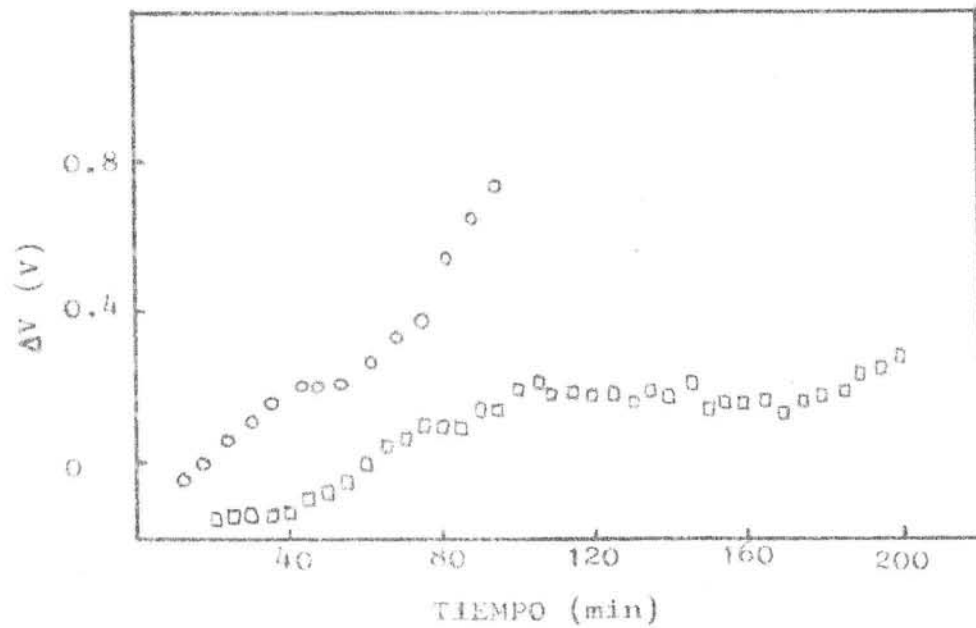


Fig. 110 Aumento de tensión durante la realización de los ensayos de la Fig. 109

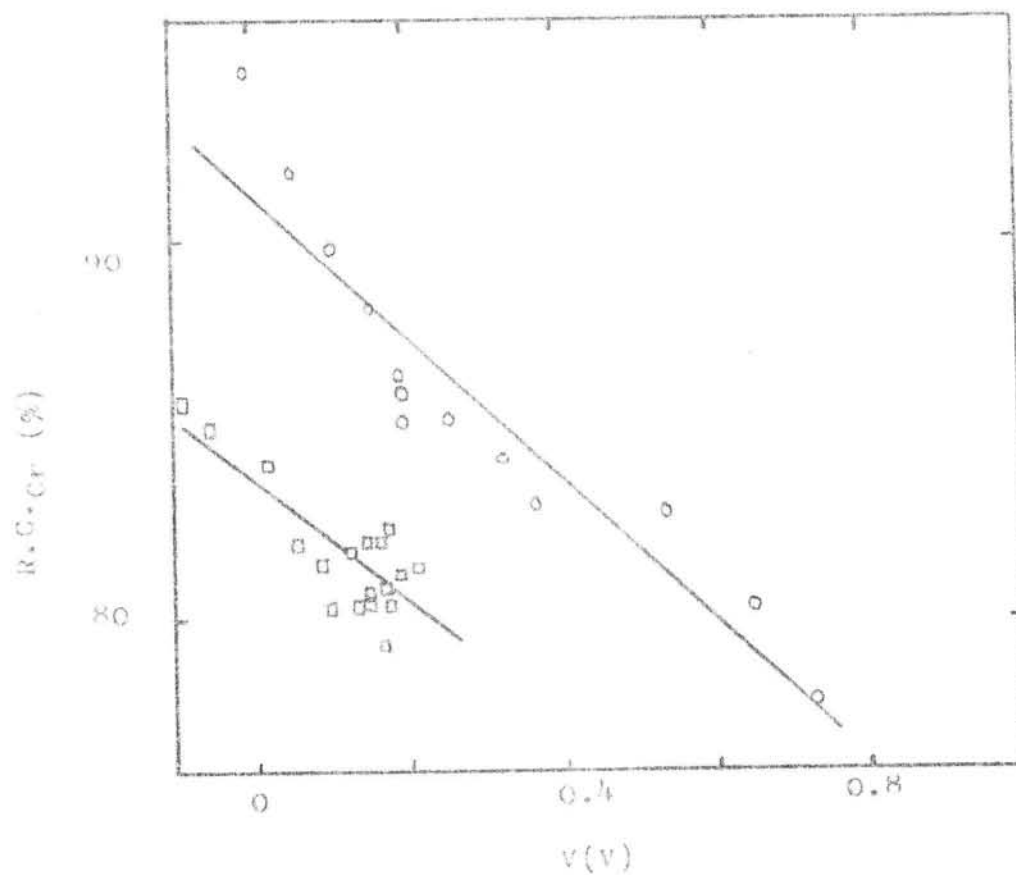


Fig. 111 R.C. frente al aumento de la tensión durante la electrolisis de los ensayos correspondientes a la Fig. 109

CUADRO XLII

ENSAYO	$S_{RC}$	CORRELACION RC = f (TIEMPO ELECTROLISIS) RC = at + b				CORRELACION RC = f (AUMENTO TENSION) RC = a' V + b'			
		n	a.10 <sup>2</sup>	b	r <sup>2</sup>	n	a'	b'	r <sup>2</sup>
93(o)	5.22	15	-17.73	95.79	0.95	15	-18.76	91.34	0.89
123( )	1.83	21	- 2.3	84.58	0.34	21	-15.64	83.76	0.68

✱

INFLUENCIA DE LA DISTANCIA INTERPOLAR EN EL RENDIMIENTO DE CORRIENTE

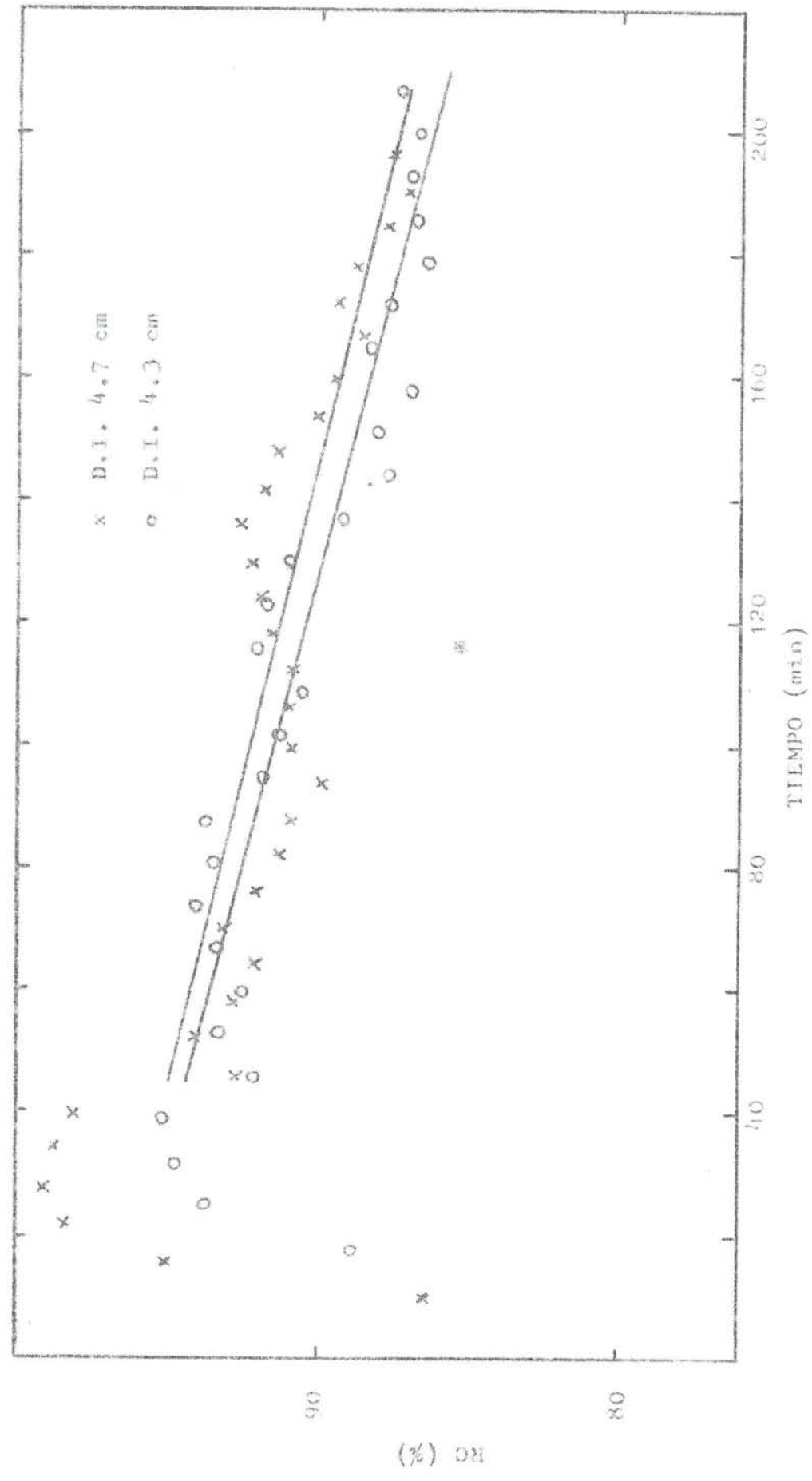


FIG. 112

distancia interpolar debería ser inferior a 4,3 cm. Ensayos realizados con distancias interpolares de 4 y 3,5 cm. respectivamente, muestran que, para los citados valores, el RC sí es sensible a la distancia interpolar-Fig. 113-, ya que la disminución observada fue del orden del 3% .

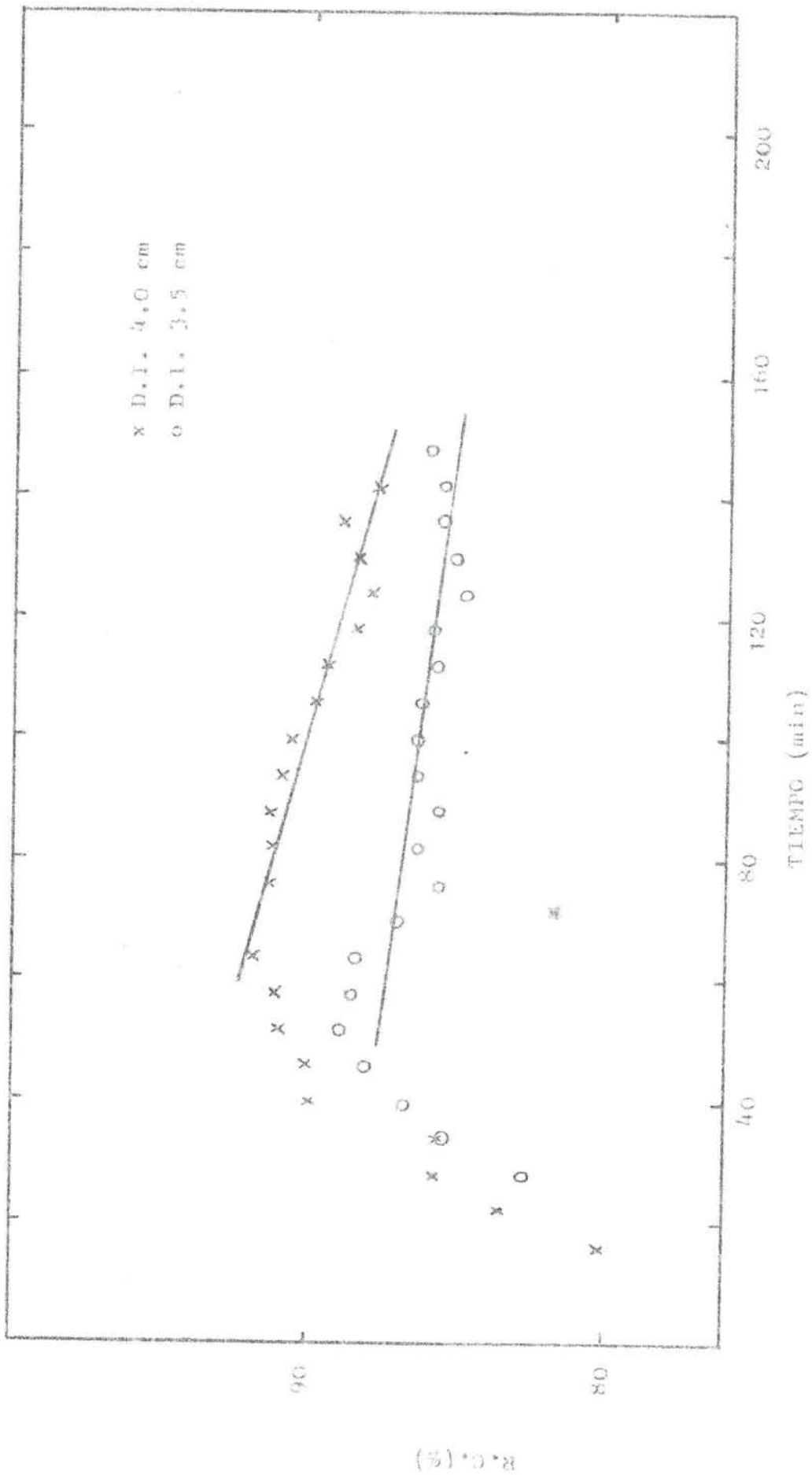
El conjunto de ensayos realizados a 4,5 cm. en la cuba estándar, fig 114, muestra que el RC es menor cuanto mayor sea el tamaño del ánodo. Sin embargo, no fue posible mantener la electrolisis más de 120 min. y el descenso del RC en función del tiempo fue muy acusado.

Otro lote de experimentos realizados a 4,2 cm. de distancia interpolar con mayores volúmenes de baño puso de manifiesto la misma tendencia apuntada anteriormente, pero la electrolisis se prolongó por espacio de 3 horas y media sin aparición del efecto anódico, al mismo tiempo que el descenso del RC con el tiempo fue más lento. Fig. 115.

Los ensayos realizados con la cuba de mayor tamaño, 60 mm.  $\varnothing$  interno, pusieron de manifiesto la misma tendencia: Menor RC cuanto mayor sea el tamaño del ánodo, sin embargo la influencia en el RC fue menor - que en la cuba estándar, manteniendo constantes el resto de parámetros de operación. Fig. 116. El correspondiente aumento de tensión durante los ensayos se muestra en la fig. 117.

#### V.3.1.3. Influencia de la calidad del ánodo

Se comparó el comportamiento de los ánodos fabricados con grafito de alta densidad, calidad Graph-I-Tite y los manufacturados con grafito calidad ECV(Union Carbide). En ambos casos las distancias interpolares y volúmenes de baño por encima del ánodo fueron similares: 4,7 - cm. y 10 cm<sup>3</sup>, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 118.



INFLUENCIA DE LA DISTANCIA INTERPOLAR EN EL R.C.

FIG. 113

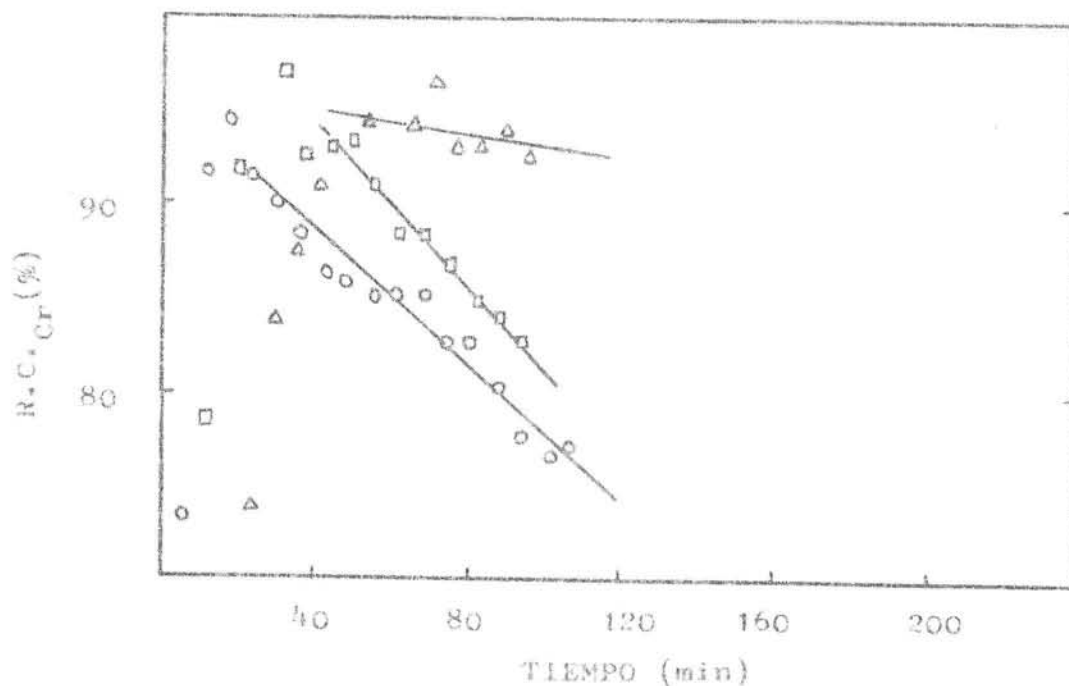


Fig. 114 Influencia del tamaño de ánodo en el R.C. Cuba estándar (38 mm D.I.). Distancia interpolar 4.5 cm. Criolita saturada en alúmina a 1000°C. (o) Anodo grande; (□) Anodo estándar; (Δ) Anodo pequeño.

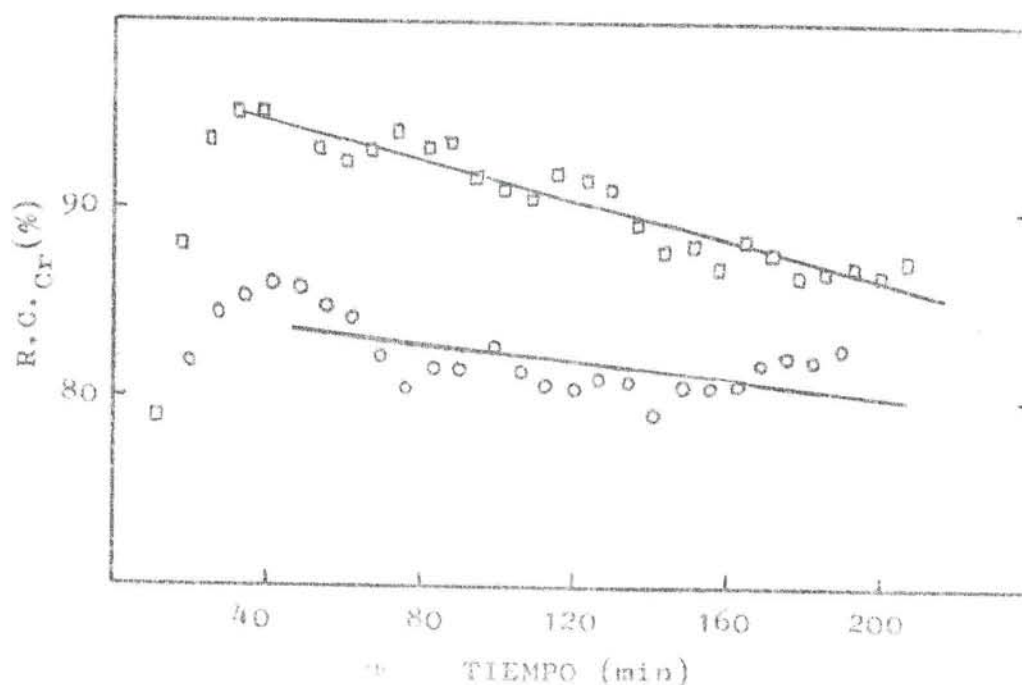


Fig. 115 Influencia del tamaño del ánodo en el R.C. Cuba estándar (38 mm D.I.). Distancia interpolar 4.2 cm. Criolita saturada en alúmina a 1000°C. (□) Anodo estándar; (o) Anodo grande.



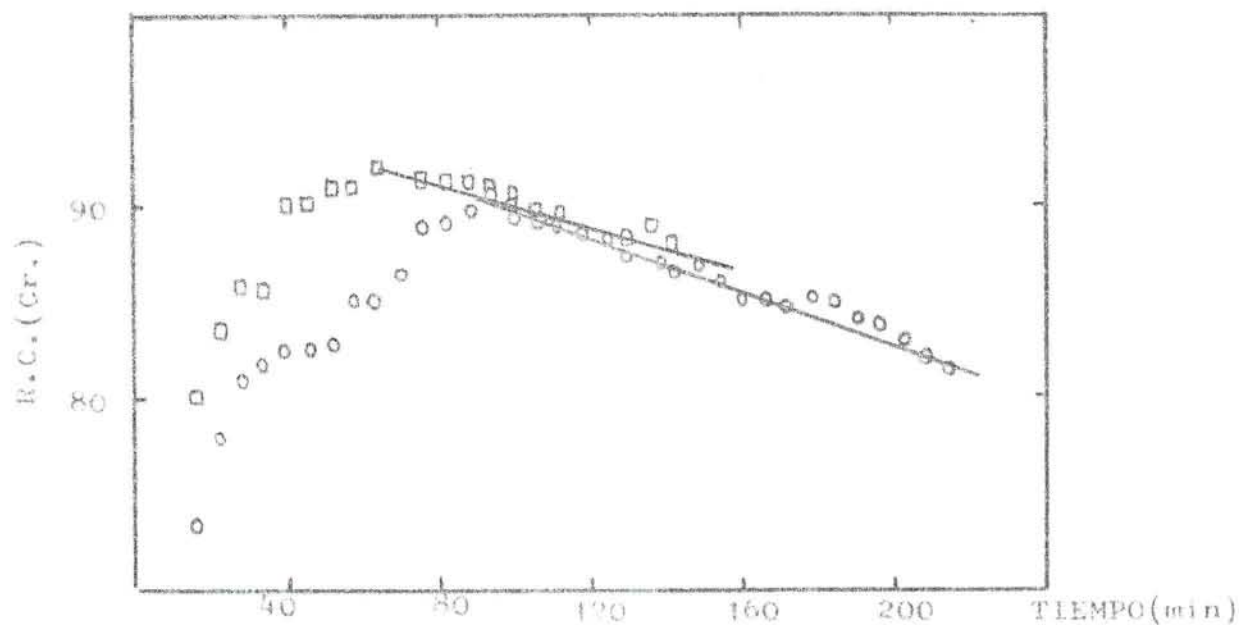


Fig. 116 Influencia del tamaño de ánodo en el R.C.  
Cuba grande (60 mm d.i.). Distancia interpolar 4 cm.  
Criolita saturada en albúmina a 1000 °C  
□ Anodo estándar      ○ Anodo grande

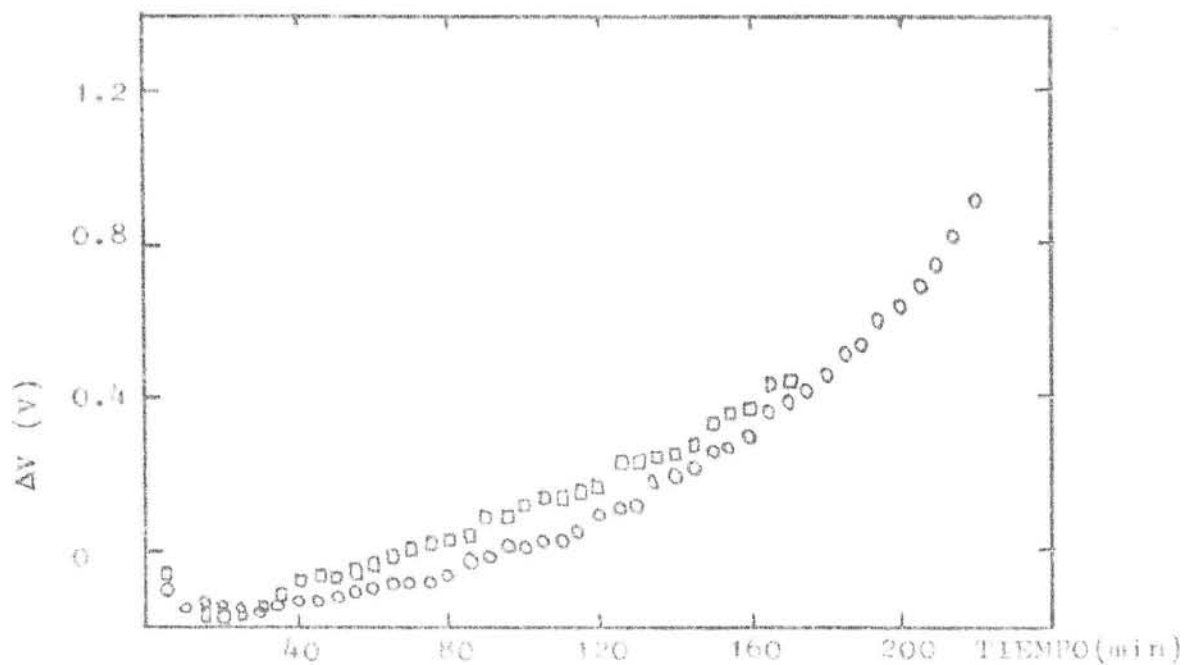


Fig. 117 Aumento de la tensión durante el desarrollo de los ensayos correspondientes a la fig. 116

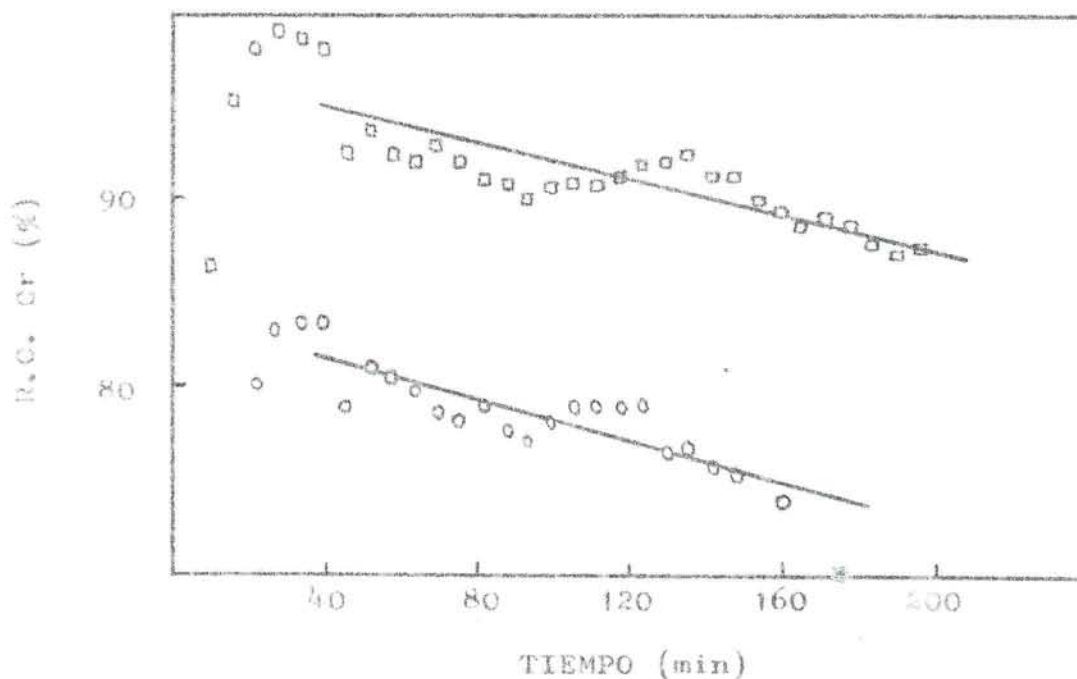


Fig. 118 Influencia de la calidad del ánodo en el R.C.(Cr). Cuba estándar (40 mm D.I.). Anodo estándar (20 mm Ø). Distancia interpolar 4,7 cm. Criolita saturada en alúmina a 1000°C.  
 (○) Grafito calidad AUC (◻) Grafito calidad Graph-I-Tite.

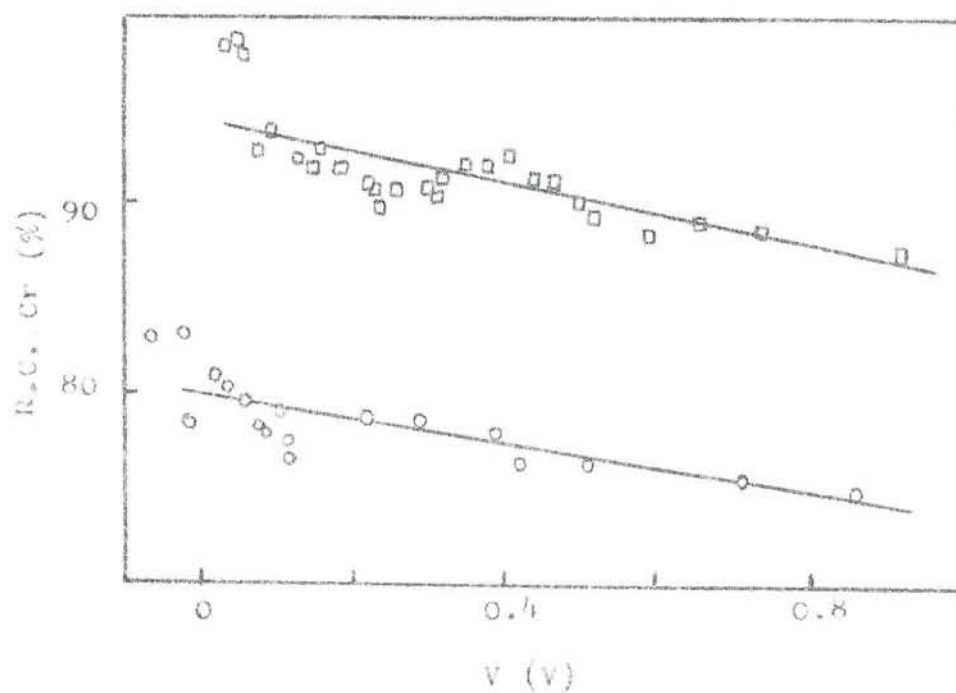


Fig. 119 R.C.(Cr) frente al aumento de tensión durante la electrolisis correspondiente a los ensayos de la Fig. 118

Se observa que el RC obtenido utilizando calidad Graph-I-Tite, calculado mediante análisis de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  por cromatografía, es del orden del 10% mayor que el obtenido con calidad ECV. El RC a partir de los datos de absorción fue muy similar: 89 y 87,5%, respectivamente. La pendiente del descenso del RC durante la electrolisis fue similar para ambos ensayos.

La correlación existente entre el RC y la tensión de electrolisis se recoge en la fig. 119.

### V.3.2. Influencia en el RC de la impurificación en Fósforo y Vanadio del electrolito.

#### V.3.2.1. Efecto de la impurificación en Fósforo

Con objeto de estudiar la influencia de la impurificación en fósforo del electrolito en el RC se realizaron dos experimentos con la cuba y el ánodo estándar y 4 cm. de distancia interpolar y con una altura de baño por encima del ánodo de 2.7 cm. El contenido en fósforo del electrolito fue de 0 y 400 ppm P

Tal y como se observa en la fig. 120, a pesar de la dispersión de los resultados, el RC medio fue inferior para el ensayo que contenía 400 ppm P.

Al término de los ensayos realizados se observó que parte del fósforo producido se depositó en las placas de radiación del horno, parte fría. Al intentar tomar una muestra para su análisis, el citado polvo combustionó violentamente. Esto confirma la presencia de fósforo en bajos estados de oxidación.

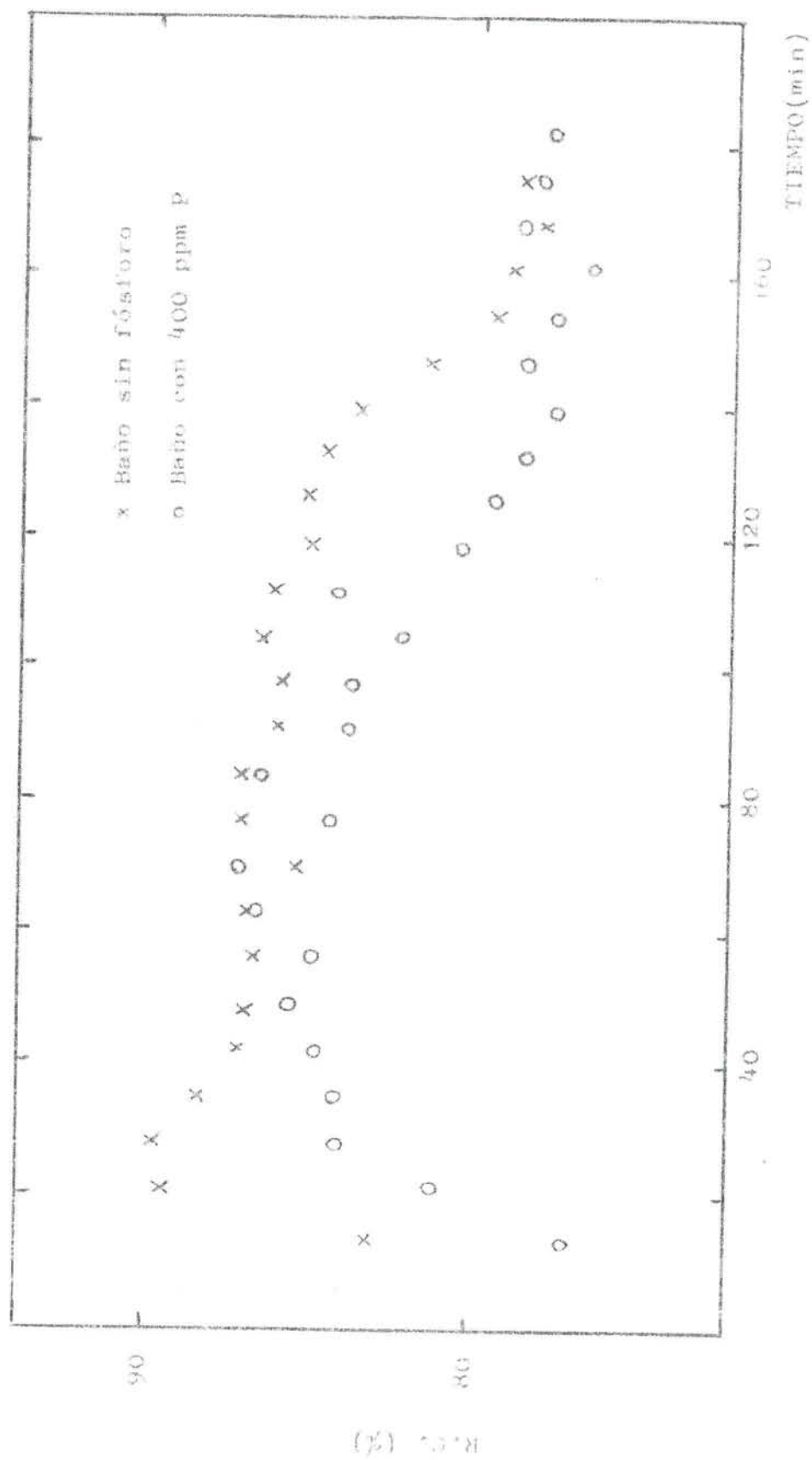


FIG. 120

V.3.2.2. Efecto de la impurificación en Vanadio.

Se realizaron varios ensayos para medir la influencia de la impurificación en vanadio del electrolito en el RC.

El contenido inicial del electrolito en  $V_2O_5$  fue de 0,2% peso  $V_2O_5$  para los ensayos. La densidad de corriente utilizada fue de 0.85 A/cm<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos indican que no hay diferencia apreciable en el RC obtenido en los ensayos realizados con o sin impurificación en  $V_2O_5$ .

#### V.4. DISCUSION

##### V.4.1. Influencia de los parámetros de operación.

A través de los resultados obtenidos se observa claramente que el RC no es estable durante el ensayo, lo que ya fue puesto de manifiesto por otros autores que nos precedieron (148). Después de un aumento inicial del RC, éste comienza a disminuir. La disminución del RC viene acompañada de un aumento de la tensión, dependiendo el ritmo de incremento de ésta del volumen de baño situado por encima de la superficie anódica y de las dimensiones de la cuba.

##### V.4.1.1. Influencia del volumen de baño

Quando se aumenta el volumen de baño por encima del pie del ánodo, la duración de la electrolisis aumenta, la tensión sube más lentamente y el RC disminuye también con menor pendiente.

BRUN y co (150) pusieron de manifiesto la relación existente entre el citado volumen de baño y la duración de la electrolisis. En este trabajo obtuvimos que cuando la altura de baño por encima del pie del ánodo es alrededor de 3 cm., la electrolisis puede mantenerse hasta el consumo total de la parte no cubierta del ánodo. El tubo de alúmina sinterizada que protege el ánodo aparece corroído en la zona que estuvo en contacto con el baño. Esto indicaría que el citado tubo actuó como suministrador continuo de alúmina a la zona de consumo. La corrosión del mismo fue mayor en los ensayos realizados con mayor volumen de baño.

Los datos obtenidos parecen indicar que las pequeñas cubas de laboratorio utilizadas en este trabajo se comportan de forma distinta según sea el régimen hidrodinámico que gobierna el transporte de alúmina a

la superficie del ánodo. El papel jugado por las burbujas de gas es por tanto, además de la geometría y dimensiones de la cuba, un factor de importancia que debe controlarse para obtener buena reproducibilidad en los resultados experimentales.

El flujo de alúmina es más eficaz, lo que implica menores gradientes de concentración, cuando se aumenta el volumen de baño, o a igualdad de éste cuando se aumenta el tamaño del ánodo. La explicación a este resultado experimental parece residir en la mayor masa de alúmina disuelta en el primer caso y en la turbulencia que provoca el desprendimiento de las burbujas de gas en el segundo caso.

En todos los experimentos se puso de manifiesto la existencia de una fuerte correlación entre el RC y el aumento de la tensión de electrolisis. En algunos de ellos el coeficiente de correlación fue tan alto como 0.98 y nunca inferior a 0.74.

CASTELLANO y Co (148) mostraron que el citado aumento de la tensión durante el tiempo de electrolisis se debía principalmente al aumento del potencial anódico con respecto a un electrodo de referencia. BRATLAND y Co. (150) relacionaron el citado aumento de tensión con la disminución de la concentración de alúmina en el entorno del ánodo. Por otra parte, GRJOTHEIM y Co. (10) apuntan que datos obtenidos en cubas de laboratorio similares a las empleadas en este trabajo muestran que el RC disminuye cuando la concentración de alúmina varía del 12 al 6%

En base a la información recogida puede sugerirse que una razón para el descenso observado del RC durante la electrolisis es la disminución de la concentración de alúmina durante el experimento. La disminución de la concentración de iones conteniendo aluminio cerca del cátodo durante la electrolisis puede tener también el mismo efecto, ya que la solubilidad del aluminio en el baño es mayor cuanto más básico sea el electrolito.

No hemos de olvidar que en estas cubas de laboratorio la variación de la concentración de alúmina a lo largo del experimento es muy grande, ya que al comienzo de la electrolisis debe ser la de saturación y en el momento del embalaje la correspondiente a la densidad de corriente crítica. Entre otras posibles razones se apunta la reacción de Boudouard y reacciones secundarias no detectadas.

#### V.4.1.2. Influencia del tamaño del ánodo.

Los experimentos realizados mostraron que el RC disminuye cuando se incrementa el tamaño del ánodo a densidad de corriente constante, es decir, cuando se aumenta la intensidad total.

Como lo señala GRJOTHEIM y Co. (10) la mayor parte de los trabajos publicados por otros autores indican que al aumentar la intensidad total que pasa por un mismo ánodo se mejora el RC. Por otra parte BELYAEV y Co. (159) señalan que al aumentar el tamaño del ánodo a corriente constante disminuye el RC. En los ensayos realizados se pudo producir por tanto una competencia entre la mejora que cabía esperar en el RC al aumentar la intensidad total y el efecto negativo del aumento del tamaño del ánodo.

Los resultados evidencian que puede más la disminución del RC al aumentar el tamaño del ánodo a densidad de corriente constante. La explicación a este comportamiento debe buscarse a través del papel jugado por las burbujas de gas. Al ser mayor el tamaño del ánodo cabe esperar que el tamaño de las burbujas formadas aumente, debido a que tienen que recorrer un mayor camino para escapar de la superficie anódica. Esto contribuiría a disminuir la distancia interporlar real, o lo que es lo mismo, la separación entre los productos de las reacciones anódica y catódica. Ello favorecería la reacción de reoxidación del aluminio producido, y por tanto la disminución del RC.



#### V.4.1.3. Influencia de la calidad del ánodo

BRUN y Co. (150) sugirieron que la disminución del RC durante la - electrolisis se debía a la verificación de la reacción de Boudouard. Las medidas efectuados en este trabajo indican que cuando se emplea como material anódico grafito de alta densidad (Graph-I-tite) no se observa una diferencia significativa entre el RC medio por absorción o por cromatografía, lo que viene a indicar que en este caso la reacción de Boudouard prácticamente no se verifica.

Cuando se emplea grafito de calidad AVC, se observan diferencias significativas entre el RC medido por uno y otro método. Esto indicaría que con esta calidad de grafito la formación de carbonilla sería más probable, y por ende la verificación de la reacción de Boudouard.

El hecho de que las curvas del RC en función del tiempo corresponden a ensayos realizados con distintas calidades de grafito presenten la misma pendiente, vendría a indicar que la reacción de Boudouard no debe ser la causa del comportamiento observado.

#### V.4.2. Influencia de la impurificación en fósforo y vanadio

Resulta difícil realizar una cuantificación precisa de la influencia - que tiene en el RC la impurificación en fósforo y vanadio del electrolito. Entre las causas que han de señalarse ocupan un lugar prioritario el error experimental del método de trabajo seguido y la interacción química que se produce entre el sistema electrolito-metal y las - impurezas presentes en aquél.

No obstante sí parece existir un efecto negativo de ambos en el RC

##### V.4.2.1 Efecto del fósforo

Los datos obtenidos son bastante dispersos, no obstante vendrían a indicar que al impurificar el electrolito con 400 ppmP el RC disminuiría entre el 1 y el 2%

VI CONCLUSIONES

\*

## VI.1 ALCANCE DEL TRABAJO Y CONSIDERACIONES GENERALES

- . Hemos pretendido que este trabajo sea algo más que la exposición sistemática y razonada de los resultados de la investigación que hemos llevado a cabo con relación a la medida del Rendimiento de corriente (RC) en cubas de laboratorio. Con ello pensamos haber cumplido dos grandes objetivos, a saber:
  - Cubrir el vacío que supone la inexistencia de una monografía o compendio en lengua castellana acerca de los fundamentos básicos del proceso HALL-HEROULT y de su Tecnología de operación.
  - Enmarcar los resultados de la investigación realizada dentro de un contexto más amplio, para sin perder profundidad ganar en amplitud de exposición.
- . Según nuestro modesto entender este es el enfoque más provechoso de una memoria como ésta que por su especialización podría caer en el defecto de no aportar nada, o muy poco, a todas las personas relacionadas con la metalurgia extractiva del aluminio, ávidos de bibliografía en lengua vernácula, pero que no son investigadores dedicados a la ciencia básica.
- . Los capítulos I y II aspiran, por tanto, a cubrir los objetivos antes señalados. Sin pretender haber realizado un trabajo de sistematización al altísimo nivel de los efectuados por los profesores ROLIN y GRJOTHEIM, y que el lector interesado podrá encontrar convenientemente referenciados en la bibliografía, creemos haber pasado revista a todos los aspectos relacionados con la producción del aluminio, partiendo de la génesis de la mena y terminando con la operación de las cubas industriales.

VI.2 SOLUBILIDAD DE IMPUREZAS

- Para estudiar la influencia que tiene en el RC la impurificación en fósforo y vanadio del electrolito es preciso encontrar dos aditivos - que además de ser estables térmicamente a la temperatura de operación presenten cierta solubilidad en las mezclas fundidas de criolita-alúmina.
- En este trabajo hemos utilizado pentóxido de vanadio y pirofosfato de sodio como aditivos de vanadio y fósforo, respectivamente.
- La solubilidad del pentóxido de vanadio en criolita-alúmina se midió por observación visual. Los resultados obtenidos indican que la solubilidad del  $V_2O_5$  disminuye linealmente en función del contenido en  $Al_2O_3$  del electrolito, según la relación:

$$\% V_2O_5 \text{ dis.} = - 9,03 \cdot 10^{-2} \% Al_2O_3 \text{ dis.} + 1.0963$$

$$r^2 = 0.9764$$

- Solubilidad del  $V_2O_5$  en criolita saturada en alúmina puede considerarse nula.
- El disolvente - criolita - no disuelve la misma cantidad de óxido independientemente de la forma en que éste es añadido:  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc.
- Se determinó el diagrama de fase criolita-pirofosfato de sodio por ATD, obteniéndose que forman un eutéctico binario a 748°C para un 66% mol de  $Na_4P_2O_7$ . El citado diagrama no presenta solubilidad en fase sólida ni para la criolita ni para el pirofosfato.
- Se determinó la esquina rica en criolita del diagrama ternario criolita-alúmina-pirofosfato de sodio.

- Se proponen distintos modelos de disociación iónica.

En la parte rica en criolita el mejor ajuste con los datos experimentales se obtiene para el modelo que considera la reacción del anión  $P_2O_7^{4-}$  con el  $F^-$  para formar  $PO_4^{3-}$  y  $PO_3F^{2-}$ .

En la parte rica en pirofosfato el mejor acuerdo se obtiene para la disociación completa del pirofosfato en  $P_2O_7^{4-}$  y  $Na^+$ , así como la disociación de la criolita en  $Al^{3+}$  y  $F^-$ , dando lugar a 7 partículas extrañas en la mezcla.

### VI.3 REACCION QUIMICA ENTRE COMPUESTOS DE FOSFORO Y VANADIO Y EL ALUMINIO

- Termodinámicamente la reacción entre el pentóxido de vanadio disuelto en la criolita y el aluminio es favorable. La energía libre de la citada reacción es de  $-771 \text{ Kcal/mol}$  a  $1300 \text{ K}$ .
- Lo mismo cabe decir de la reacción entre el pirofosfato, también disuelto en la criolita y el aluminio.
- En ausencia de aluminio y sin paso de corriente, la impurificación en vanadio y fósforo del electrolito no varía con el tiempo.
- Al introducir aluminio en el sistema, el contenido en vanadio del electrolito se reduce al límite de detección del equipo empleado ( $50 \text{ ppm}$ ) al cabo de hora y media de tiempo de contacto. El contenido inicial de la mezcla en pentóxido de vanadio no condiciona la curva de descenso del mismo.
- El contenido del metal en vanadio es mayor cuando se agita la interfase metal-electrolito que cuando se procede a la agitación del electrolito por burbujeo de gas.

- . La etapa que gobierna la velocidad de reacción parece ser el transporte del vanadio a través de la interfase electrolito-metal.
- . El pirofosfato de sodio disuelto en la criolita se comporta de la misma forma que la descrita para el vanadio.
- . Se confirma la posibilidad de una reducción y oxidación cíclica de los compuestos de fósforo disueltos en la criolita.

#### VI.4 CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CUBAS DE LABORATORIO

##### VI.4.1 Dispositivo experimental

- . En la construcción del equipo ha de evitarse el empleo de todo material que sea susceptible de afectar la relación  $CO_2/CO$ , tales como: Acero, grafito de baja densidad, nitruro de boro, etc.
- . El diseño de la cuba influye en el RC, ya que éste condiciona el régimen hidrodinámico y como consecuencia el transporte de alúmina a la zona de consumo. Es por tanto fundamental que para estudiar la influencia de una determinada variable en el RC se utilice siempre el mismo diseño de cuba con los mismos parámetros de operación, tal cual es la altura de baño.
- . Para prolongar el tiempo de electrolisis y evitar una brusca disminución del RC con el tiempo se debe emplear una cuba de tamaño no inferior a 60 mm. de diámetro interno.
- . Para obtener buena reproductibilidad en los resultados, la línea de absorción se debe manipular con meticulosidad. Debe tenerse especial precaución para evitar la conexión de la línea de absorción antes de que se haya eliminado toda la humedad del sistema.

El peso de referencia de las torres de absorción debe tomarse a los 20 minutos de haber comenzado el flujo de Argon a través de la línea. Este no debe desconectarse del horno hasta 1 hora después de terminada la electrolisis.

- . Para tener una duración razonable de los tubos que forman la cámara reacción del horno y del propio elemento calefactor de éste en el diseño debe de tenerse en cuenta que entre la pared interna del horno y la externa de la cuba es conveniente que exista una diferencia de diámetros de 15 a 20 mm.

#### VI.4.2 Influencia del volumen de baño

- . Al disminuir el volumen de baño situado por encima de la superficie anódica, o lo que es lo mismo, el recubrimiento del ánodo por el baño, se disminuye el tiempo durante el cual puede mantenerse la electrolisis. Es decir, el efecto anódico se produce antes
- . Al disminuir el recubrimiento anódico el descenso del RC durante la electrolisis es más acusado, al tiempo que el aumento de la tensión es más rápido.
- . RC y aumento de tensión están correlacionados, de manera que para valores similares de AV el RC es también del mismo orden.
- . El recubrimiento del ánodo parece determinar el transporte de alúmina a la superficie del mismo, que es donde se consume. De forma que cuando este volumen es suficiente, puede mantenerse la electrolisis hasta el consumo total del ánodo.

- . Se apunta como causa de la disminución del RC durante la electrolysis, la variación que experimenta la concentración de alúmina en el entorno de la superficie anódica.
- . Para estudiar el RC en cubas de laboratorio debe por tanto fijarse el recubrimiento del ánodo por el baño y no variarlo aunque lo haga la distancia interpolar. Cuanto mayor sea este recubrimiento mayor podrá ser la duración del experimento y más suave el descenso del RC.

#### VI.4.3 Influencia del tamaño del ánodo

- . Los experimentos realizados muestran que el RC disminuye cuando se incrementa el tamaño del ánodo a densidad de corriente constante.
- . Este comportamiento puede explicarse a través del papel jugado por las burbujas de gas. Al aumentar el tamaño del ánodo, para que las burbujas escapen deben recorrer un mayor camino, lo que contribuiría a la disminución de la distancia interpolar real, dado el posible aumento del tamaño de burbuja. Ello favorecía la reacción de reoxidación, al existir una menor separación entre el  $\text{CO}_2$  generado y el Al producido.
- . Al disminuir la distancia interpolar este comportamiento se hace más evidente.

#### VI.4.4 Influencia de la calidad del ánodo

- . Las medidas efectuadas en este trabajo indican que cuando se emplea grafito de alta densidad (Graph-I-Tite) no se observa una diferencia significativa entre el RC medido por absorción atómica o por -



cromatografía. Esto vendría a indicar que en estas condiciones la reacción de Boudouard prácticamente no tendría lugar.

- . Al emplear grafito de calidad AVC se observan diferencias significativas entre el RC medido por uno y otro método. Probablemente esta calidad de grafito da lugar a más carbonilla y a la reacción de Boudouard.
- . La evolución del RC en función del tiempo de electrolisis da lugar a rectas con la misma pendiente, tanto si se emplea una u otra clase de grafito. Esto vendría a indicar que la reacción de Boudouard no debe ser la causa del comportamiento observado.

#### VI.5 INFLUENCIA DE LA IMPURIFICACIÓN EN FOSFORO Y VANADIO

- . La técnica de análisis de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  del gas generado no es lo suficientemente precisa como para poder cuantificar la influencia que ejercen en el RC la contaminación del electrolito con impurezas tales como el fósforo y vanadio. El error experimental es en muchos casos superior al posible efecto.
- . Al experimentar una rápida interacción química con el aluminio disuelto en el electrolito, resulta imposible mantener un contenido constante de la impureza en aquél, lo que dificulta la cuantificación de los efectos en función del nivel de impurezas en el baño.
- . Por tanto, de estudios similares al realizado en este trabajo sólo se puede extraer información cualitativa, que debe por tanto utilizarse con las debidas precauciones.
- . Las medidas efectuadas indican que al aumentar el contenido en fósforo del electrolito disminuye el RC. Para un contenido de 400 ppm P la

disminución del RC estaría comprendida entre el 1 y el 2%.

- La reducción-oxidación cíclica del fósforo contribuye a la disminución del RC, habiéndose encontrado evidencia experimental de la verificación de tal mecanismo.
- No se detectó ninguna influencia en el RC al impurificar el electrolito con 0.4%  $V_2O_5$ .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS  
=====

- (1) Berry, L.G.- Masson, B; Mineralogía; Aguilar. Madrod. 1966
- (2) Kraus, E.H.- Hundt, N.F.- Ramsdell, L.S.; Mineralogía; Ediciones del Cas\_ tillo, S.A. Madrid. 1965
- (3) Meléndez, B.- Fuster, J.M.; Geología; Paraninfo. Madrid. 1973
- (4) Tyrrell, G.W.; Principios de Petrología; C.E.C.S.A. Mexico. 1963
- (5) Grim, R.E.; Clay Mineralogy; Mc Graw Hill. 1968
- (6) Wedepohl, K.H.; Handbook of Geochemistry II-2; Springer Verlag. Berlin. 1970.
- (7) Degens, E.T.; Geochemistry of sediments; Prentice Hall. 1965
- (8) Gutiérrez Claverol, M; Estudio bibliográfico sobre las menas potenciales de Aluminio en España; Cátedra y Laboratorios de Geología. E.T.S. de I. de Minas. Oviedo. 1977
- (9) Ingenieros del grupo PECHINEY; Enciclopedia del aluminio V.1; Ediciones Urmo. Bilbao. 1967
- (10) Grjotheim, K.- Krohn, C.- Malinovsky, M.- Matiasovsky, K.- Thonstad, J.; Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall Heroult Process; Alumi- nium Verlag. Düsseldorf. 1982
- (11) Hill, V.G.- Robson, R.J.- Ostojic, S.; Some implications of the changing bauxite supply pattern; Light Metals (1982) pp 3-13
- (12) Encinas Cueto, M.; Estudio sobre el aprovechamiento hidrometalúrgico, - por vía ácida, de minerales aluminosos procedentes de yacimientos terci\_ rios españoles; Tesis doctoral. Escuela Ingenieros Minas. Oviedo. 1980
- (13) Cohen, M.- Mercier, H.; Recovery of alumina from non-bauxite aluminum- - bearing raw materials; Pechiney/ Light Metals V2 (1976) pp 3-18
- (14) Grzymek, J.; Prof. Grzymek's self-disintegration method for the complex manufacture of aluminum oxide and portland cement; Light Metals V2(1976)pp 29-40

- (15) Scott, T.R.; The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid - process; Extractive Metallurgy of Aluminium. International Symposium New York AIME VI (1962) pp 305-332
- (16) Peters, F.A.- Johnson, P.W.- Kirby, R.C.; Methods for producing alumina from clay, an evaluation of three sulfuric acid processes; Bureau of mines. Report of investigations 6229. 1963.
- (17) Funaki, K.; Studies on the sulphuric acid process for obtaining pure alumina from its ores; Tokyo Institute of Technology. 1950.
- (18) Peters, F.A.- Johnson, P.W.- Kirby, R.C.; Methods for producing alumina - from clay, an evaluation of sulfurous acid-caustic purification process; Bureau of mines. Report of investigations 5997. 1962
- (19) Bengtson, K.B.; A technological comparison of six processes for the production of reduction-grade alumina from non-bauxitic raw materials; Kaiser Aluminium and Chemical Co./Light Metals VI (1979) pp. 217-282.
- (20) Peters, F.A.- Johnson, P.W.; Revised and updated cost estimates for producing alumina from domestic raw materials; Bureau of mines. 1974.
- (21) Nunn, R.F.- Chuberka, P.; The comparative Economics of producing alumina from U.S.A. non bauxitic ores; Kaiser engineers; Light Metals VI (1979) pp. 283-334.
- (22) Cohen, J.- Mercier, H.; Traitement acide des mineraux non bauxitiques pour la production d'aluminium: Le procede H<sup>+</sup>; Aluminium Pechiney; Annales des Mines. MAYO (1976) pp. 49-56
- (23) Cohen, J.- Adjemian, A.; Procédé d'obtention d'alumine pure par attaque - chlorhydrique de mineraux alumineux et extraction des impuretes par un - traitement sulfurique; Aluminium Pechiney. Patente Francaise n° 78 15369. 1978.

- (24) Pierrebourg, O.; Quelques commentaires a propos du procede  $H^+$ ; Revue de -  
l'Aluminium DIC (1978) p. 522.
- (25) Verdeja, F.; Activación térmico mecánica de los materiales aluminosos; -  
Tesis doctoral. Escuela Ingenieros de minas. Oviedo 1980.
- (26) Brime, C.- Sancho, J.P.- Verdeja, F.; Possible utilization of some spa--  
nish terciary clays as alumina ore; Escuela Ingenieros de minas. Oviedo;  
4th ICSOBA Conference Atenas OCT (1978) pp. 18-30.
- (27) Zapico Amez, R.; Tratamiento vía ácido sulfúrico de los esquistos de car--  
bón asturianos; Proyecto fin de carrera. Dpto. Metalurgía extractiva. Es--  
cuela ingenieros de minas Oviedo.
- (28) Wenceslao X. López; Three methods to produce alumina from alunite; Uni--  
versidad de Guanajato; Light Metals V2 (1977) pp. 49-58.
- (29) Hill V.G.- Robson, R.J.; The classification of bauxites from the bayer -  
plant stand point; International Bauxite Association; Light Metals (1981)  
pp. 15-27.
- (30) Hill V.G.- Robson, R.J.- Ostojic, S.; Some implications of the changing  
bauxite supply pattern; International Bauxite Association / Light Metals  
(1982) pp. 3-13 .
- (31) Lotze, J.; Economic evaluation of world bauxite resources; 4th ICSOBA -  
Conference Atenas V2 (1978) pp. 493-506.
- (32) Grjotheim, K.- Welch, B.J.; Aluminium smelter technology. A pure an applied  
approach; Aluminium Verlag. Düsseldorf 1980
- (33) Landi, M.F.- Vaccari, A.; Some technical and economic aspects of alumina  
extraction from Boke bauxite; Alumetal spa; Light Metals V2 (1976) pp. -  
55-88.

- (34) Tschamper, Otto; The new Alusuisse process for producing coarse aluminium hydrate in the bayer process; Alusuisse; J.of Metals. Abr. (1982) pp.36-39.
- (35) Sato, Ch.- Kazama, S.; Behaviour of organic matter in aluminate solutions; Showa Denko. Japón; Light Metals (1971) pp. 63-74
- (36) Brown, N.- Cole, T.J.; The behaviour of sodium oxalate in a Bayer alumina plant; British Aluminium Co. Ltd.; Light Metals (1980) pp. 105-111.
- (37) Sibly, J.M.- Buckett, L.N.; Alcoa of Australia limited western australian alumina refining operations; Light Metals (1981) pp. 129-137.
- (38) Hugueney, M.; Le complexe d'alumine-aluminium de San Ciprián; Pechiney; Revue de l'aluminium FEB (1979) pp. 60-62
- (39) Kerben, G.Y.; Aluminio 1982. La profesión cambia de vida; Revue de l'Aluminium ENE (1983) pp. 27-29.
- (40) Besso, Vic.; El aluminio en los tristes años 90; Revue de l'aluminium NOV (1982) pp. 437-439
- (41) Kerven, G.Y.; El aluminio y la electricidad productos de porvenir en el mundo de hoy; Revue de l'aluminium MAY (1982) p. 189.
- (42) Guinard, Ch.; Un equilibrio inalcanzable; Revue de l'aluminium ABR (1982) p. 145.
- (43) Grjotheim, K.- Welch, B.; Impact of alternative processes for aluminum production on energy requirements; Light Metals (1981) pp. 1037-1050.
- (44) Little, A.D.; A survey of potential processes for the manufacture of aluminium; Argonne National Laboratory, Cambridge - Massachusetts. DIC (1979)

- (45) Russell, A.S.; Pitfalls and pleasures in new aluminium process development; *J. of Metals* JUN (1981) pp. 132-137.
- (46) Haupin, W.E.; Seminar on process metallurgy of aluminium; Institute of Inorganic Chemistry. Universidad de Trondheim (Noruega) MAY 1981.
- (47) Nguyen Quang Hinh.- Loutfy, R.O.- Neug.- Ping Yao; The electrolysis of aluminum sulfide in molten chlorides, *Light Metals* (1982) pp. 267-277
- (48) Todd, J.B.; Energy reduction in Hall-Heroult cells with conventional - and special electrodes; *Light Metals* (1981).
- (49) Holmes, G.T.- Fisher, D.C.- Clark, J.F.- Ludwing, W.D.; Development of large prebaked anode cells by Alcoa; *Alcoa. Light Metals* (1980) pp. 401-411.
- (50) Adams, R.G.; Us and world energy outlook - Implications for the aluminium industry; *Chase Econometrics; J. of metals* JUN (1981) pp. 141-144
- (51) Spector, Stewart R.; Price and availability of energy in the aluminum - industry; *J. of Metals. JUN* (1981) pp. 138-139
- (52) Rolin, M.; Les equilibres chimiques dans les bains d'electrolyse de l' aluminium; Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon. 1973.
- (53) Foster, P.A.; *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (11) (1970) p.598.
- (54) Mesrobian, G.- Rolin, M.- Pham, P.M.; *Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.* 9 (1972) p. 139.
- (55) Howard, E.H.; *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) p. 2041.
- (56) Rolin, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1960) p. 1201



- (57) Chin, D.A.- Hollingshead, E.A.; J. of Electroch. Soc. 113 (1966) p. 736
- (58) Foster, P.A.; J. Electrochemical Soc. 106 (1959) p. 971
- (59) Hollingshead, E.A.; Liquidus diagrams for cryolite and cryolite-alumina with additives; Alcan informe interno 1960.
- (60) Dewing, E.W.; Liquidus curves for aluminium cell electrolyte. V. representation by regression equations; J. Electrochem. Soc. 117 (1970) pp. 780-781.
- (61) Grjotheim, K.- Kvande, H.- Matiasovsky, K.; Addition of LiF and  $MgF_2$  to the bath of the Hall-Heroult process; Light Metals (1983).
- (62) Grjotheim, K.- Matiasovsky, K.- Malinovsky, M.; Influence of NaCl and LiF on the aluminium electrolyte; Electrochimica Acta 15 (1970) pp. 259-269.
- (63) Paucirova, M.- Matiasovsky, K.- Malinovsky M.; Rev. Roumaine Chim. 15 (1970) p. 33
- (64) Edwards, J.D.- Taylor C.S.- Cosgrove L.A.- Russel, A.S.; J. Electrochem. Soc. 100 (1953) p. 508.
- (65) Torklep, K.- Oye, H.A.; Light Metals (1979) pp. 373-384
- (66) Hertzberg, T.- Torklep, K.- Oye, H.A.; Light Metals (1980) pp. 159-170
- (67) Handbook of Aluminium Electrometallurgy V.2; ALCAN 1969
- (68) Grjotheim, K.- Krohn, C.- Naeumann, R.- Torklep, K.; ICSOBA Vol. 4 (1971) pp 29-37
- (69) Del Campo, J.J.; Endasa. Comunicación privada. ENE (1983).

- (70) Delarve, R.E.- Tobías, C.W.; J. Electrochem. Soc. 106 (1959) p. 827
- (71) Desclaux, P.- Dewing, E.W.; Met. Transact. 8B (1977) p. 555
- (72) Thonstad, J.- Liu. Y.; Light Metals (1981) p. 303.
- (73) Kent, J.H.; J. of Metals Nov. (1970) pp 30-36
- (74) Gerlach, J.- Henning.- Kern, K.; Light Metals (1974) V.1. p.49
- (75) Thonstad, J.- Nordmo, F.- Paulsen J.B.; Met. Transact. V3 (1972) p. 403
- (76) Winkhaus, G.; Light Metals (1970) Paper A70-25
- (77) Jonhson, A.R.; Light Metals (1981) pp. 373-388
- (78) Less, L.N.; Light Metals (1976) p. 315
- (79) Jonhston, T.J.- Richards, N.E.; Light Metals (1983) pp. 623-642.
- (80) Welch, B.J.- Jain, R.K.- Tricklebank, S.B.- Willians, D.J.; Light Metals (1983) pp. 609-622
- (81) Latreille, H.; Electroch. Metallorum (1968) pp. 359-368.
- (82) Phan-Xuan, D.- Castanet, R.- Laffitte, M.- Goret, J.; Light Metals VI - (1973) p. 159.
- (83) Thonstad, J.- Rønning, S.- Entner, P.; Light Metals (1982) pp. 485-498.
- (84) Howard, E.H.; J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) p. 2041.
- (85) Grjotheim, K.; Contribution to the theory of the Aluminium Electrolysis; Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter n° 5 1956.

- (86) Frank, W.B.- Foster L.M.; J. Phys, Chem. 64 (1960) p. 95
- (87) Rolin, M.; Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) pp. 671-677-681.
- (88) Rolin, M.- Rey M.; Bull. Soc. Chim. Fr. (1966) pp. 2785-2791-2794.
- (89) Gilbert, B.- Mamantov, G.- Begun G.M.; J. Chem. Phys. 62 (1975) p.950
- (90) Dewing, E.W.; Met. Trans. 3 (1972) p. 495.
- (91) Holm, J.L.; Thermodynamic Properties of molten cryolite and other fluoride mixtures; University of Trondheim 1971.
- (92) Kvande, H.; Thermodynamic of the system  $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  studied by vapour pressure measurements; Tesis, University of Trondheim. Noruega 1979
- (93) Ratkje, S.H.; Complex formations in alkali- aluminium fluoride melts; - Comunicación técnica. University of Trondheim. Noruega 1974.
- (94) Sterten, A.; Electroch. Acta 25 (1980) p. 1673.
- (95) Rolin, M.; L'Electrolyse de l'aluminium. Le procede Hall-Hérault; Institut des sciences appliquées de Lyon. VILLEURBANNE. Francia 1981.
- (96) Feinleib, M.- Porter B.; J. Electrochem. Soc. 103 (1956) p. 231.
- (97) Mitchell, J.C.- Samis, C.S.; Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) p. 1227.
- (98) Pearson, T.G.; The Chemical Background of the aluminium industry; Royal Inst. Chem. Lectures. Monographs Report No 3 (1955) 53
- (99) Thonstad, J.; J. Electrochem. Soc. 111 (1964) p. 959.

- (100) Grjotheim, K.- Malinovsky, M.- Matiasovsky, K.- Silny, A.- Thonstad, J.;  
Can. Met. Quart 11 (1972) p. 295.
- (101) Welch, B.- Farr Wharton, R.- Hannah, R.C.- Dorin, R.- Gardner, H.J.; - -  
Electrochim. Acta 25 (1980) p. 217.
- (102) Thonstad, J.- Rolseth, S.; On the cathodic overvoltage on aluminium in -  
cryolite alumina melts I; Electrochim. Acta 23 (1978) pp. 223-231.
- (103) Thonstad, J.- Rolseth, S.; On the cathodic overvoltage on aluminium in  
NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts II; Electrochim. Acta 23 (1978) pp. 233-241.
- (104) Del Campo, J.J.- Millet, J.P.- Rolin, M.; L'electrolyse de l'alumine dans  
la cryolithe fondue. Etude du mecanisme de decharge cathodique a l'aide  
de l'electrode a disque tournant; Electrochimica Acta 26 (1981) pp. 59-  
67.
- (105) Kronenberg, M.L.; J. Electrochem. Soc. 116 (1969) p. 1160.
- (106) Welch, B.J.- Richards, N.E.; Extractive Metallurgy of aluminium N.Y. -  
(1963) p. 15.
- (107) Vetyukov, M.M.- Pryakhin, G.S.; Determination of anodic overvoltage com-  
ponents in the electrolytic production of aluminium; Izd. Naukova Dunu-  
ka, KIEV 1979.
- (108) Calandra, A.J.- Ferro, C.M.- Castellano, C.E.; 30º Congreso Sociedad In-  
ternacional de Electroquímica, 26-31 AGO 1979; TRONDHEIM. Noruega.
- (109) Thonstad, J.; Comité Int. Etudes Bauxites, Oxides et Hydroxides d' Alu-  
minium nº 10, Budapest, 1973 p. 75.
- (110) Thonstad, J.- Solbu, A.- Larsen, A.; J. Appl. Electrochem 1 (1971) p.  
261.

- (111) Sonda de REYNOLDS para medida concentración  $Al_2O_3$  in situ; Light Metals 1983.
- (112) Yoshida, Dewing. E.W.
- (113) Bratland, D.- Grjotheim, K.- Krohn, C.- Motzfeldt, K; J. of Metals 19 - (1967) p. 13
- (114) Berge, B.- Grjotheim, K.- Krohn, C.- Nacumann, R.- Torklep, K.; Light - Metals 1975, New York, p. 37.
- (115) Thonstad, J.- Nordmo, F.- Rolseth, S.- Paulsen, J.B.; Light Metals (1978) V2 p. 463.
- (116) Ishihara, M.- Mukai, K.; Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) p. 192.
- (117) Atkins, M.H.- Love, J.F.; The economics of pollution control in the non-ferrous metals industry; Pergamon Press. Londres. 1979.
- (118) Cochran, C.N.- Sleppy, W.C.-Frank, W.B.; J. of Metals 22,9 (1970) p. 54
- (119) Baverez, M.- De Marco, R.; J. of Metals 32 (1) (1980) p. 10.
- (120) Barrillon, E.; Documento LRF 745, Pechiney 1977
- (121) Deininger, L.- Gerlach, J.; Metall 33 (2) (1979) p. 131
- (122) Kerouanton, A.- Badoz - Lambling, J.; Rev. Chim. Min. 11 (2) (1974) p.223
- (123) Rolin, M.- Bernard, M.; Bull Soc. Chim. Fr. (1963) p. 1035
- (124) Motzfeldt, K.; Physicochemical measurements at high temperatures; Butterworths; Londres 1960 p. 47.

- (125) Böhm, E.O.- Reh, L.; Light Metals V2 (1976) p. 509
- (126) Frankenfeldt, R.E.- Mannweiler, U.; TMS paper A75-86 AIME New York
- (127) Bailar, J.C.- Emeleus, H.J.- Nyholm, R.- Trotman.- Dickenson, A.F.; Comprehensive inorganic Chemistry. Pergamon Press 1973
- (128) Stone, Ph.E.- Egan, E.P.- Lehr, J.R.; J. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956) p. 89
- (129) Steinbrecher, L.- Hazel, J.F.; Inorganic Nuclear Chem. Lett. 4 (1968)p. 559
- (130) Goryacheva, V.P.- Bergman, A.G.- Kislova A.; Russ. J. Inorg. Chem. 4 - (12) (1959) p. 1269-1273
- (131) Bergmann, A.G.- Kaznacheeva, K.F.- Goryacheva, V.P.- Sadovskii, A.P.; - Russ. J. Inorg. Chem. 8 (6) (1963) p. 755-758
- (132) Ostvold, T.- Øye, H.A.; Applied chemical thermodynamics V1 y V2; Institute of Inorganic Chemistry; University of Trondheim. Noruega 1979-1980
- (133) Rolin, M.; Thermodynamique chimique et electrochimie V.3; Institut National des Sciences Appliquees de Lyon. Lyon.
- (134) Corrales, J.A.; Química-Física; Escuela Técnica Superior Ingenieros de Minas; Oviedo.
- (135) Temkin, M.; Acta Physiochem. URSS 20 (1945) p. 411
- (136) Rosenquist, T; Principles of extractive Metallurgy; Mc. Graw Hill 1974.
- (137) Tesis Grjotheim.

- (138) Fellner, P.- Majling, J.; Calculation of liquidus curves in phase diagrams  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  -  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; *Chem. Zvesti* 27 (6) (1973) pp. - 728-731
- (139) Grjotheim, K.- Halvorsen, T.- Urnes, S.; The phase diagram of the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the dissociation of the cryolite anion in molten sodium sulphate; *Can J. Chem.* 37 (1959) pp. 1170-1175.
- (140) Janaf thermochemical tables, 2nd edition and 1975 supplement. Dow chemical Co. Midland Michigan.
- (141) Hansen, M.- Constitution of binary alloys; Mc Graw Hill Co. NY 1958 p. 144
- (142) Smart, R.; Extractive metallurgy of aluminium Vol. 2; Interscience NY 1963 pp. 249-259
- (143) Grjotheim, K.- Krohn, C.- Naeumann, R.- Tørklep, K.; *Met. Transactions* 2 (1971) p. 199
- (144) Fellner, P.- Grjotheim, K.- Matiasovsky, K.- Thonstad, J.; *Can. Met. - Quart.* 8 (1969) p. 245
- (145) Grjotheim, K.- Thonstad, J.- Tvset, Kr.; *Can. Met. Quart.* 7 (1968) p. 173.
- (146) Grjotheim, K.- Malinovsky, M.- Matiasovsky, K.- Silny, A.- Thonstad, J.; *Can. Met. Quart.* 11 (1972) pp 295
- (147) Bersimenko, O.- Grjotheim, K.- Thonstad, J.; *Can. Met. Quart.* 12 (1973) pp. 253
- (148) Castellano, C.- Bratland, D.- Grjotheim, K.- Müftüoglu, T.- Thonstad, J.; *Can. Met. Quart.* 18 (1979) p. 13

- (149) Müftüoğlu, T.- Bratland, D.- Castellano, C.- Grjotheim, K.- Thonstad, J.; *Can.Met.Quart.* 18 (1979) p. 19
- (150) Bratland, D.- Brun, M.- Grjotheim, K.- Thonstad, J.; *Light Metals VI* (1979) p. 397
- (151) Pearson, T.G.- Waddington, J.; *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) p. 307
- (152) Thonstad, J.; *J. Electrochem. Soc.* 11 (1964) p. 959
- (153) Beck, T.R.; *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) p. 578
- (154) Hamlin, J.D.- Richards, N.D.; *Extractive metallurgy of alum. V2 Interscience NY* (1963) p. 51
- (155) Barrand, P.- Galdeau, R.; *L' Aluminium. Eyrolles. Paris* (1964) p. 224
- (156) Nordstad, K.; *Intern rapport 29-6-79. Institute of Inorganic Chemistry. NTH TRONDHEIM. Noruega.*
- (157) Sønju, A.; *Veidledning till strømutbytte apparatur. Intern Rapport. Institute of Inorganic Chemistry, NTH TRONDHEIM. Noruega.*
- (158) Schmit, H.W.- Beisswenger, H.- Kampf, F.; *J. of Metals* 32 (1980) p.31
- (159) Bratland, D.- Del Campo, J.J.- Cho, K.- Grjotheim, K.- Thonstad, J.; -
- (160) Levich, V.; *Physicochemical Hydrodynamics; Prentice Hall. Nueva York* - (1962)
- (161) Besson, J.- Guitton, J.; *Introduction a la theorie et a la pratique de la cinetique electrochimique; Masson, Paris* (1972)
- (162) Thirsk, H.R.- Harrison, J.A.; *A guide to the study of electrode kinetics; Academic Press. Nueva York* (1972)



(163) Bockris, J.O.M.- Reddy, A.K.; Modern Electrochemistry Vol. I; Mc Donald.  
Londres 1970



Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo

En la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo, el Tribunal Calificador para Juzgar la Tesis Doctoral

de Juan José del Campo Gorostiaga  
sobre Electrolisis de la Alumina en la celda Fundida  
Medida de rendimiento de corriente en cubos  
de laboratorio. Condiciones de Operación e Influencia  
de la depurificación del Fosforo y Rendimiento de Electricidad

de bajo la dirección de Prof. Dr. D. José Pedro  
Saicho Martínez, ha acordado por unanimidad  
Sobresaliente cum laude

de 197

Rodríguez

U. de O.