

PROCESO ELECTROLÍTICO DE OBTENCIÓN DEL ALUMINIO

José Luis López Sangil
Director de INESPAL
La Coruña

Historia del aluminio

El aluminio es uno de los metales de mayor utilización industrial y doméstica debido a su baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado, bajo punto de fusión, lo que permite fácilmente su reciclado, agradable aspecto, fácil coloreado por anodizado y lacado, y fundamentalmente su conservación en el tiempo que permite su empleo en estructuras a la intemperie.

El consumo de aluminio se ha ido incrementando hasta alcanzar cifras próximas a los 20 millones de Tons. anuales continuando su consumo en aumento, lo cual nos hace considerarlo como uno de los metales que tienen un permanente futuro.

¿Cuál es la historia del aluminio? Sabemos todos que el aluminio forma parte de la corteza terrestre en una proporción aproximada al 8%, lo cual le hace ser el elemento químico más abundante después del oxígeno, el 47% y el silicio, el 28%. No se presenta puro en la naturaleza sino que aparece combinado fundamentalmente con el oxígeno. Por ello, la tarea de aislarlo resultó larga y extremadamente difícil y solo fue posible cuando se descubrió la electricidad y más tarde cuando BERZELIUS desarrolló, hacia 1.800, la teoría de electrólisis.

Independientemente de las leyendas que dicen que ya se conoció el aluminio en tiempos del emperador romano Tiberio, e incluso en épocas tan remotas como la tumba del general chino CHU-CHI-TSIN en la que apareció un cinturón con un 80% de aluminio en su composición, la realidad es que las primeras referencias documentadas sobre nuestro metal no se producen hasta el siglo XVIII, época en la que se registraron los primeros intentos serios de obtención a cargo de diversos científicos europeos.

Se cree que la primera obtención la logró, hacia el año 1.825, Hans Christian Oersted, aunque con más certeza sabemos que el alemán Friedrich Wohler lo obtuvo en 1.827 y que en 1.845 produjo cantidades suficientes como para conocer las características técnicas del mismo.

Sin embargo, faltaba todavía por encontrar un procedimiento industrial que permitiera obtener en cantidad el aluminio. Ello se logra, en el año 1.886, de una manera simultánea y casual por dos jóvenes científicos de 22 años que se encuentran en puntos geográficamente alejados: Paul Louis Toussaint Héroult que trabajaba en Gentilly (Francia) y Charles Martin Hall, que desarrollaba sus investigaciones en Oberlin, Ohio (Estados Unidos).

El descubrimiento de ambos, que se basaba en la electrólisis de la alúmina previamente disuelta en un baño de criolita fundida, dio origen al procedimien-

to denominado Hall-Herault que se ha mantenido hasta la fecha con sucesivas variaciones tecnológicas que no afectaron a los principios del proceso. Hoy en día, cientos de fábricas esparcidas por el mundo producen, basándose en este proceso, millones de toneladas de aluminio con pureza superior al 99%, haciendo que este metal sea el de mayor producción mundial entre los “no féreos”.

Los primeros trabajos para la obtención del aluminio se realizaron sobre tierras arcillosas que contenían altos porcentajes de nuestro metal. Pero fue en 1.821 cuando se descubrió un yacimiento de un tipo de arcilla en un lugar próximo a la ciudad francesa de Baux que contenía un alto porcentaje de hidróxidos de aluminio. Ello dio origen a que a partir de esas fechas el citado mineral pasara a denominarse con el nombre de bauxita.

En el año 1.887, el austriaco Karl J. Bayer logró un proceso para la obtención de la alúmina, Al_2O_3 , a partir de la bauxita mediante la siembra de finos de trihidrato de alúmina en una solución de aluminato sódico. Prosiguiendo sus trabajos en 1.892 consiguió producir aluminato por digestión cáustica de bauxita a $170^{\circ} C$. en recipientes a presión. La combinación de estos dos descubrimientos conforma el proceso Bayer de obtención de alúmina, mantenido prácticamente sin cambios hasta la fecha en su concepción original y el cual podemos seguir con detalle en la planta de Alúmina Española, del Grupo Inespal, situada en San Ciprián, provincia de Lugo.

EVOLUCION PRODUCCION MUNDIAL ALUMINIO

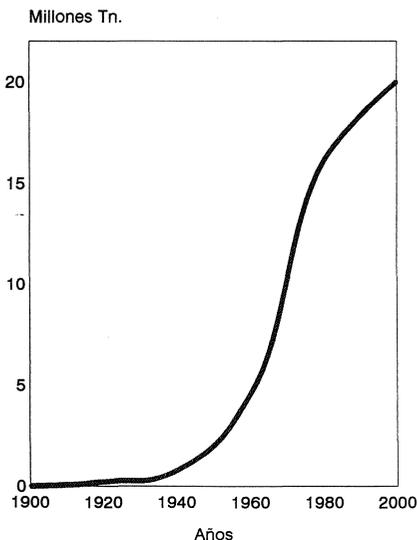


Figura 1. Evolución producción mundial aluminio

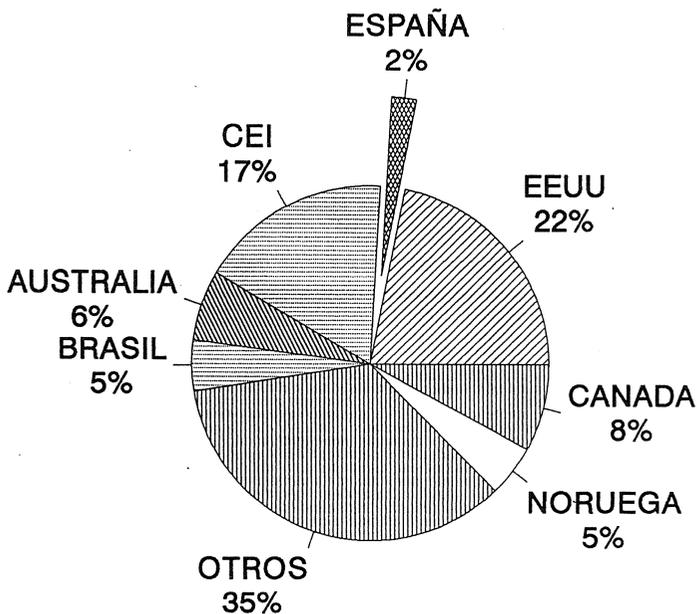


Figura 2. Productores mundiales aluminio

Kgr. por habitante (1991)

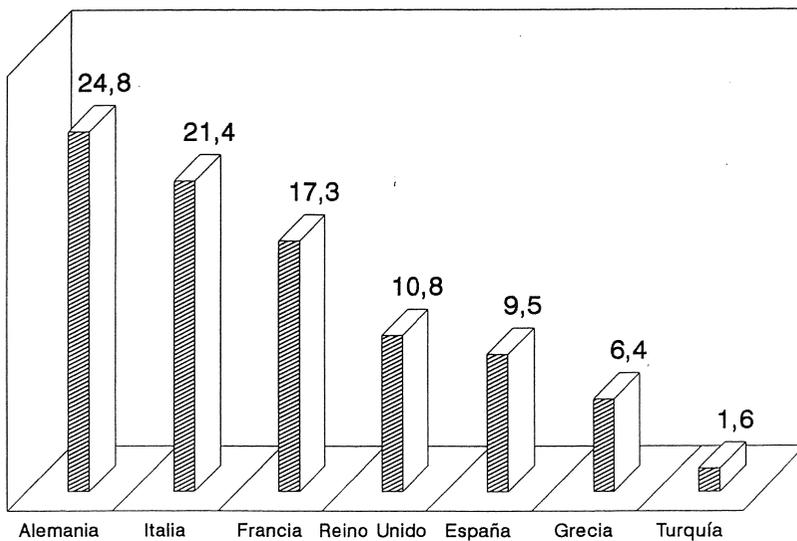
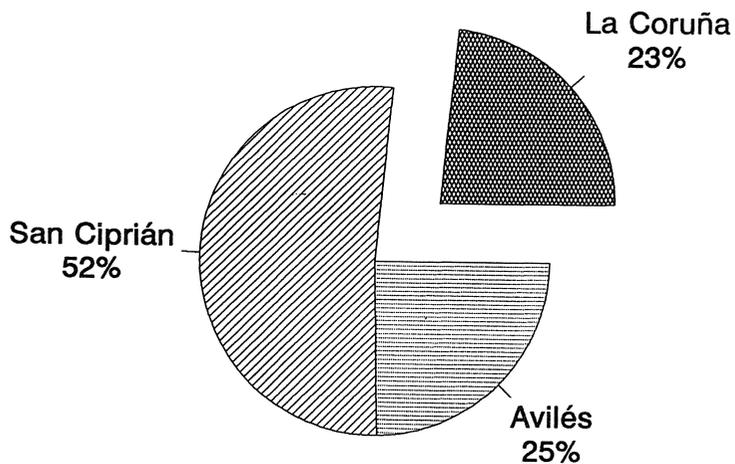
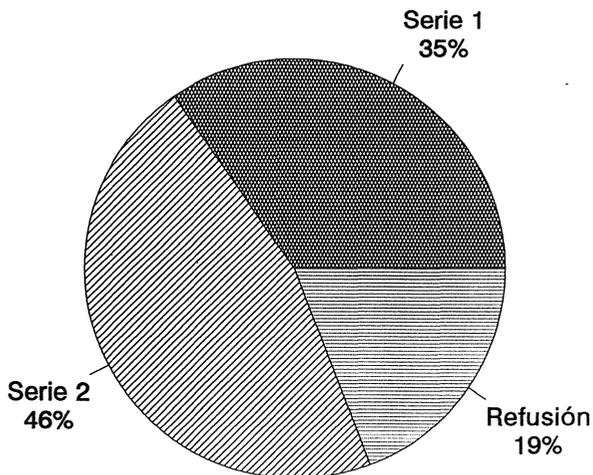


Figura 3. Consumo aluminio en Europa



Total: 420.000 Tn.

Figura 4. Aluminio en España



Total: 98.536 Tn.

Figura 5. Aluminio en La Coruña

No vamos a entrar en el proceso industrial de la transformación de la bauxita en alúmina ya que ello sería objeto de otra conferencia. Únicamente nos remitimos al cuadro adjunto que refleja las características que una alúmina actual debe reunir para su utilización en la producción de aluminio electrolítico.

Características de la alúmina industrial

Especificación química

Al_2O_3 (sin LOI)	> 99%
Na_2O	0,30 ÷ 0,40%
Fe_2O_3	0,02 ÷ 0,03%
SiO_2	0,01 ÷ 0,02%

Grado de calcinación

LOI (AMB 1000°C)	< 1%
LOM (300 - 1100°C).....	< 0,7%
Gibbsita	< 0,5%

Características físicas

Densidad aparente	0,9-1 gr/cm ³
Angulo del talud.....	32-35°
BET (Superficie específica)	50 ÷ 70 m ² /gr
Granulometria 44 micras.....	< 10%
Granulometria 20 micras.....	< 1,5%
Granulometria media micras....	80 ÷ 100
Indice de atricción.....	< 12%

Lo que sí es importante recordar es que con 4 kgs. de bauxita, obtenemos aproximadamente 2 kg. de alúmina y a su vez, 1 kg. de aluminio.

Constitución de la cuba electrolítica

Entremos en el proceso de la obtención electrolítica del aluminio.

Una vez conseguida la alúmina, es necesario disponer el entorno donde va a tener lugar la electrólisis en la forma ideada por Hall y Héroult.

Y en este entorno juegan un papel importante los electrodos, es decir, los cátodos, donde se depositará el aluminio fundido, y los ánodos, que irán consumiéndose con el oxígeno desprendido en el proceso, aproximadamente 890 kg. de oxígeno por tonelada de aluminio.

Los cátodos, polos negativos de los hornos electrolíticos que aquí se conocen con el nombre de "CUBAS", forman el fondo de dichos hornos. Cada uno de ellos está constituido por un número determinado de bloques, solidarios entre sí, y a los que rodean en el fondo y los laterales filas de ladrillos refractarios y aislantes que permiten mantener el equilibrio térmico de la cuba. Todo este conjunto catódico está dentro de un cuerpo metálico de chapa de acero, reforzada su estructura y que recibe el nombre de CAJON.

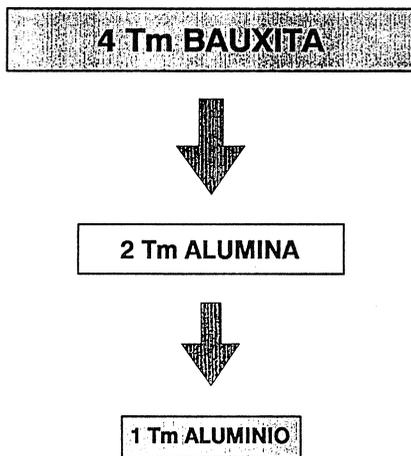


Figura 6

La operación de colocar los ladrillos, los bloques conductores y efectuar su sellado mediante pastas especiales se denomina BRASCAJE, palabra procedente del francés.

Cada uno de estos bloques catódicos, fabricado con tolerancias bastante estrictas y sometido posteriormente a un proceso de cocción, está compuesto por una mezcla de antracita con finos de cok y brea aportando junto a una buena resistencia química frente al aluminio y al baño de criolita fundidos, la adecua-

da resistencia mecánica para soportar los esfuerzos de origen térmico y mecánico a que se ve sometido a lo largo de los aproximadamente cinco años de funcionamiento continuo en que puede estimarse su duración media. El carbón presenta también una buena conductividad eléctrica, unido a unas buenas características refractarias que le permiten soportar en óptimas condiciones la temperatura de trabajo de la cuba, alrededor de 1.000°C.

Cada bloque catódico para su colocación en la cuba, es provisto de una barra de hierro de forma prismática, que se aloja en una ranura del mismo dispuesta al efecto y se une al carbón con hierro fundido en una operación conocida como “SELLADO DE LOS CATODOS”. A estas barras se soldarán finalmente los terminales del conductor negativo general de conducción de corriente.

Los ánodos tienen una concepción diferente, dependiendo del tipo de cubas a que se destinen: cubas Söderberg o cubas de ánodos precocidos.

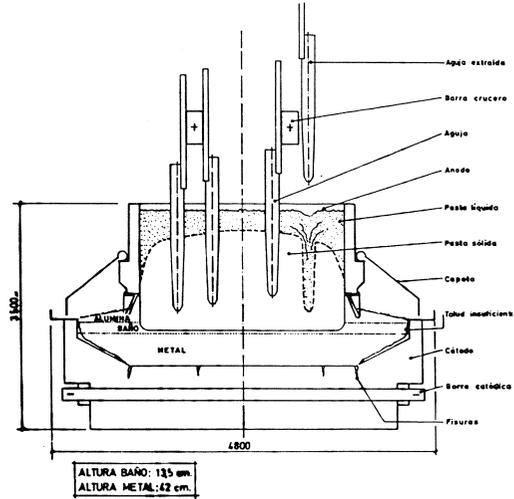
En el primer caso, el ánodo de cada cuba está formado por un único bloque, en estado de semifusión, de pasta Söderberg, cuya composición aproximada es 70 por 100 de carbón (cok) y 30 por 100 de brea. Este bloque, conforme se va quemando con el oxígeno desprendido, se reconstituye alimentándolo por su parte superior con la misma pasta, sólida y troceada, que generalmente se produce en las mismas instalaciones de la fábrica.

Los ánodos precocidos están formados, en cada cuba, por varios bloques anódicos, cuya pasta original (pasta “cruda”) está formada por carbón y brea en proporciones del orden del 85 por 100 y 15 por 100, respectivamente. El bloque de pasta cruda se compacta por prensado o vibración en un molde y, seguidamente, se introduce en un horno donde se realiza la cocción en un ciclo calentamiento-enfriamiento que dura aproximadamente tres semanas, a temperaturas máximas próximas a los 1.200°C, durante el cual tiene lugar la coquificación de la brea, ardiendo los productos volátiles y dando como resultado un bloque “cocido” con las adecuadas propiedades mecánicas, buena conductividad eléctrica y baja reactividad.

Finalmente, solo resta dotar al bloque cocido de un vástago metálico, que servirá de soporte para suspenderlo sobre la cuba, a la altura apropiada para que quede introducido en el baño de alúmina y criolita a la debida distancia del cátodo. Esta operación, en la que el vástago, insertado previamente en huecos dejados al efecto en el bloque durante la compactación, se adhiere al carbón por medio de hierro fundido, también recibe el nombre de “SELLADO”.

INESPAL

FABRICA DE LA CORUÑA

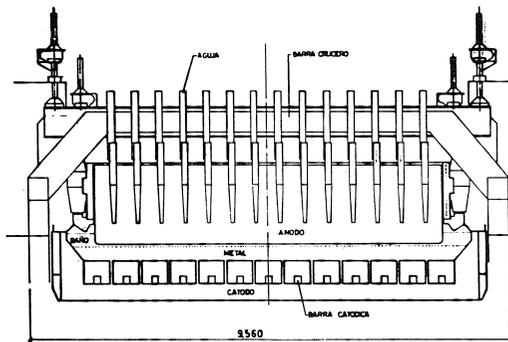


CUBA SODERBERG DE ELECTROLISIS
SECCION TRANSVERSAL

Figura 7

INESPAL

FABRICA DE LA CORUÑA



CUBA SODERBERG DE ELECTROLISIS
SECCION LONGITUDINAL

Figura 8

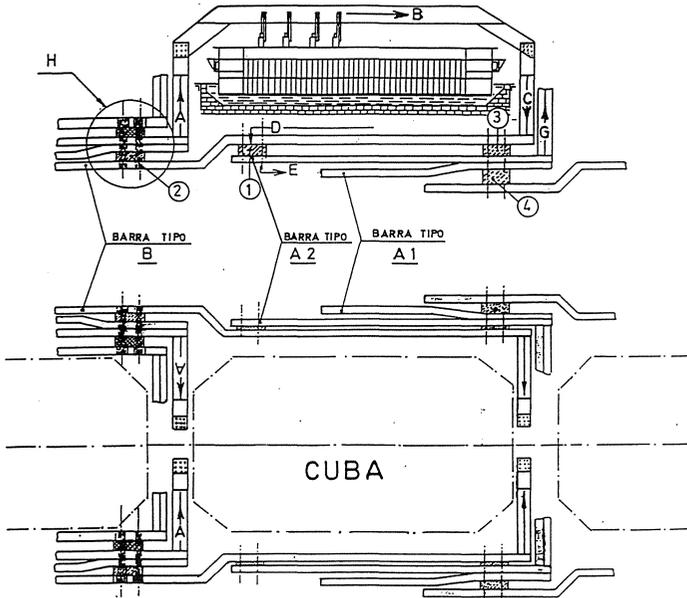


Figura 9

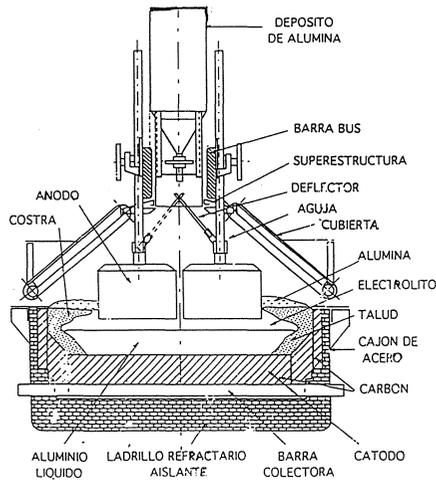


Figura 10

La distancia entre cátodos y ánodos se mantiene regulada automáticamente en la misma medida en que éstos se van consumiendo, proceso que dura aproximadamente cuatro semanas, en cuyo momento se retiran, reciclándose los desechos en la fabricación de la pasta, y el hierro de sujeción de los vástagos, tras ser sometidos a eventuales reparaciones, se usan repetidamente.

En las modernas fábricas de aluminio que utilizan ánodos precocidos suele realizarse totalmente el proceso completo de fabricación de los ánodos en instalaciones apropiadas, disponiendo de los correspondientes medios de almacenaje y manutención de las materias primas, formación, cocción y sellado de los bloques y recuperación de desechos.

No ocurre así con los cátodos, cuya larga duración hace antirrentable disponer en las fábricas de aluminio de las instalaciones al efecto, realizándose generalmente tan sólo la operación del sellado.

De la alúmina al aluminio

Siendo la temperatura de fusión de la alúmina 2.040°C , demasiado elevada para poder abordar industrialmente un método de electrólisis de la alúmina fundida, uno de los aciertos de Hall y Héroult fue localizar el fundente adecuado, la criolita, Na_3AlF_6 , que se encuentra en estado natural en Groenlandia y puede fabricarse a partir del espatoflúor y que permite reducir la temperatura del proceso a unos 1.000°C .

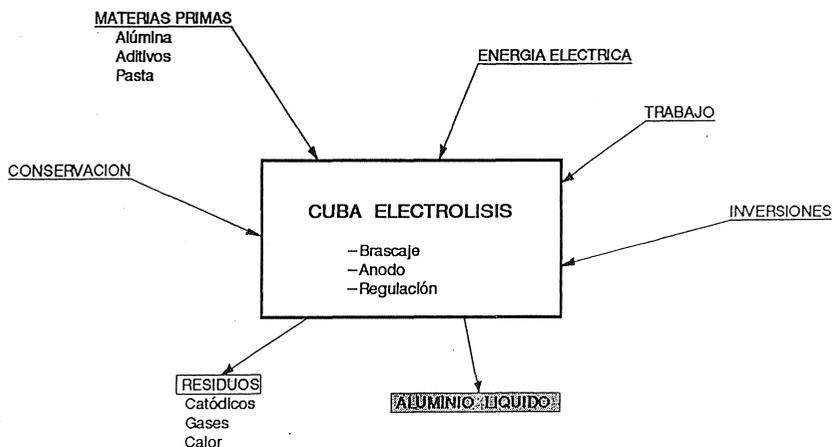


Figura 11

Disponiendo, pues, también del fundente, la obtención del aluminio puede ya conseguirse, como se ha dicho, por electrólisis de la alúmina en una cuba con revestimiento interior refractario (brascaje). El aluminio se deposita en el fondo de la cuba (cátodo), en tanto que el oxígeno desprendido origina la combustión del polo positivo (ánodo), con formación de CO y CO₂ en proporciones que varían en función de las condiciones locales del proceso.

La electrólisis del aluminio se rige por la Ley Faraday. La cantidad de metal producida es inferior a la teórica a causa de reacciones parásitas.

Se denomina “EFICIENCIA DE CORRIENTE”, eficiencia Faraday “F” o Faraday de la cuba a la relación entre el peso de metal realmente producido y el teórico según la Ley Faraday.

Este índice o ratio “F” influye a su vez en el consumo específico de energía eléctrica dada por la expresión:

$$E = \frac{2,98 \text{ V}}{F} \text{ Kwh/Kg.Al}$$

Esta expresión demuestra que se puede reducir el consumo específico de la cuba reduciendo su tensión “V” o aumentando su Faraday o eficiencia de corriente.

Faraday calculó teóricamente la cantidad de aluminio que se produce con el paso de una intensidad determinada. Así, en 24 horas se podrían producir en una cuba:

$$\text{Peso (gramos)} = 8,058 \times I \text{ (amperios)}$$

En la práctica, por muchos motivos, no se puede producir todo ese aluminio que dice la teoría, y se produce un poco menos. Esto depende sobre todo de la buena marcha de las cubas. Si dividimos el peso del aluminio que realmente se produce con el que teóricamente se debería producir, se obtiene el rendimiento faraday:

$$\text{Rdto. Faraday} = \frac{\text{Peso obtenido}}{\text{Peso teórico que se puede obtener}}$$

Para una misma intensidad, cuanto mayor sea el rendimiento Faraday es mejor, pues querrá decir que producimos más aluminio gastando la misma energía eléctrica. O lo que es lo mismo, gastamos menos energía en producir la misma cantidad de aluminio.

Entre los muchos factores que influyen en el rendimiento Faraday, que depende de la marcha de las cubas, podemos destacar cinco:

- a) **La distancia interpolar**, esto es, la distancia que hay entre la superficie del ánodo o plano anódico y la parte superior del metal líquido, o lo que es lo mismo, la altura del baño debajo del ánodo.

Se ha observado que el rendimiento Faraday no aumenta cuando la distancia interpolar supera los 50 mm. y por el contrario disminuye notablemente, cuando se reduce por debajo de los 30 mm.

- b) **La densidad de corriente**, es decir, la intensidad que atraviesa la cuba dividida por la superficie del ánodo.

Se sabe que por encima de un valor determinado (0,6A/cm²) su influencia es muy débil. Por debajo de esa cifra su influencia es notable.

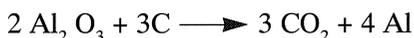
- c) **Composición del baño**, que debe favorecer la disolución de la alúmina.

- d) **Diseño de la cuba**, en sus aspectos de equilibrio térmico y electromagnético.

- e) **La temperatura del baño electrolítico**, que hace que la eficiencia suba un 3% por cada 10° C que baje la temperatura.

En las cubas modernas, la eficiencia de corriente es 85-94% suponiendo que se deposite únicamente aluminio en el cátodo.

La principal reacción simplificada o global que tiene lugar en las cubas a la temperatura de funcionamiento es:



La energía necesaria para esta reacción puede calcularse a partir de datos termodinámicos.

Si el baño está saturado en alúmina y la reacción se desarrolla cuantitativamente:

ENTALPIA: $H^\circ = 2245,744 - 0,043 T$ Kilojulios

ENERGIA GIBBS: $G^\circ = 1679,921 - 0,433 T$ Kilojulios

Esta energía equivale a una tensión o potencial de 1,18V. en una cuba a 977° C o bien a 5,64 Kwh/Kg.Al si el faraday de la cuba fuese 1.

Tal como se expondrá más adelante, la eficiencia de corriente viene rebajada por la reoxidación del aluminio metal por el CO₂.

Por ello la reacción global generalizada que ocurre en las cubas teniendo en cuenta su faraday es:



Sobre esta última reacción se calculará la energía necesaria.

Dado que el cambio de entropía de esta reacción es positiva, la entalpia será mayor que la energía Gibbs.

Así, si la reacción fuese electroquímica y reversible, no habría suficiente energía y la cuba se enfriaría a menos que se aportara calor exterior.

Despreciando otras pérdidas caloríficas y necesidades, la reacción isotérmica precisaría un aporte de energía eléctrica igual al incremento de entalpia H.

La entalpia total (H_{tot}^o) por kilo de aluminio producido es dada por la ecuación:

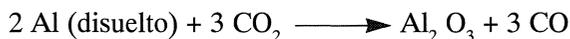
$$\Delta H_{tot}^o = \frac{1000}{27} [\Delta H_{react.T}^o + \frac{1}{2} (H_T^o - H_{298}^o)_{Al_2O_3} + \frac{3}{4X} (H_T^o - H_{298}^o)_c]$$

Particularizada para una temperatura de funcionamiento de 977°C 1250°K) se tiene:

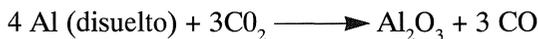
$$H_{tot}^o = \frac{139.189}{X} + 477.240 \text{ KJ/mol Al} = \frac{1.43}{X} + 4.91 \text{ Kwh/kg Al}$$

Si la eficiencia de corriente fuese del 100% se precisarían 6,34 Kwh/Kg Al en lugar de los 5,64 Kwh/kg Al. necesarios para la reacción isoterma.

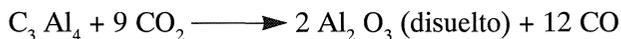
La disminución de la eficiencia de corriente se debe principalmente a la reoxidación del metal disuelto en el electrolito por el gas anódico según la ecuación:



Otra reacción de reoxidación de menor importancia es:



El $C_3 Al_4$ que logre disolverse en el electrolito también contribuirá a rebajar la eficiencia de corriente.:



La penetración del sodio en el cátodo representa una continua pérdida de material.

Sin embargo, un balance de material a lo largo de toda la vida de la cuba demuestra que la reducción de la eficiencia de corriente por captación de sodio es insignificante.

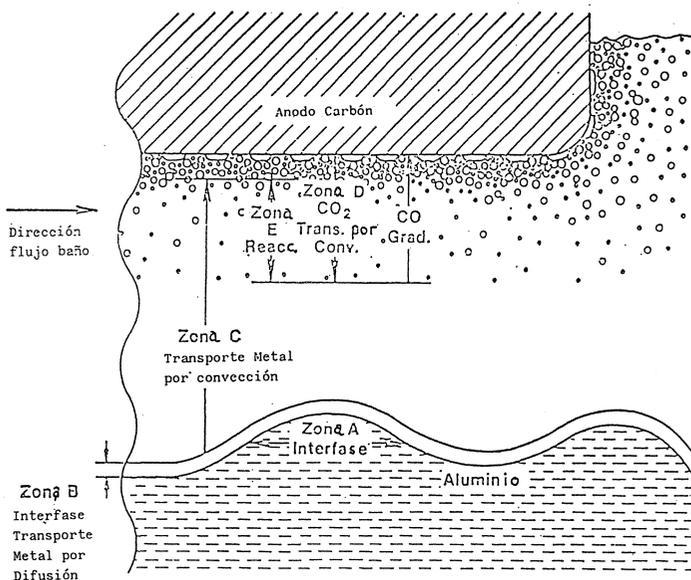


Figura 12

La figura resume las reacciones más importantes que tienen lugar en las cubas.

En cualquiera de las reacciones de reoxidación el CO_2 puede estar o bien disuelto en el electrolito o en fase gaseosa.

Se ha demostrado dinámicamente que la mayor parte de la reacción es con CO_2 gaseoso.

Esto es debido a su baja solubilidad en el electrolito comparada con la del metal y a la gran superficie de las burbujas presentes.

Conforme indica la figura, puede suponerse que la reacción de reoxidación del metal sucede en 3 etapas:

- El metal se disuelve en el electrolito.
- El electrolito transporta el aluminio disuelto hasta la superficie anódica.
- Ocurre la reacción química en la superficie de contacto gas-electrolito.

La velocidad de reacción depende fundamentalmente de la velocidad que tenga la etapa determinante (rate-determining step) del proceso de reoxidación:

La etapa b) es la determinante de la reacción si la transferencia de masa es limitada.

Cuando un vigoroso torbellino asegura una rápida transferencia de masa, la velocidad de la etapa a) o de disolución del metal en el electrolito es la determinante.

Normalmente la velocidad de reoxidación del metal es proporcional a la actividad del aluminio, o alternativamente a la solubilidad del metal.

El torbellino del electrolito en las cubas es la resultante del efecto de las burbujas de gas y la interacción de los campos magnéticos.

Sin embargo, es improbable que el torbellino sea lo suficientemente vigoroso para que la reoxidación esté controlada por la disolución del metal

Constitución de los baños electrolíticos

El baño está constituido por una mezcla de **fluoruro de aluminio** (AlF_3) y **fluoruro sódico** (NaF) que llamamos criolita. La criolita pura mantiene una relación en peso del 40% y el 60% de cada componente respectivamente. Nuestras cubas tienen un contenido de fluoruro de aluminio que supera esa proporción, por eso decimos que nuestros baños son **ácidos**.

El fluoruro de aluminio se descompone fácilmente y se escapa al exterior en forma de gas. Por esta razón hay que estar reponiéndolo con periodicidad. El cátodo también absorbe parte de los componentes del baño.

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

Su volumen debe garantizar, siempre, que el ánodo está sumergido en él.

Si no hay una cantidad suficiente, la alúmina se depositará en el fondo del cátodo con mayor facilidad, ya que la masa total de alúmina capaz de disolverse en el baño depende de su volumen.

El fluoruro de aluminio disminuye la densidad del baño y reduce la contaminación del sodio. Sin embargo disminuye la conductividad eléctrica y la solubilidad de la alúmina.

La composición ha de ser la que maximice el rendimiento Faraday, permitiéndole trabajar a la temperatura mínima compatible con la existencia de calor necesario para disolver la alúmina.

Esa composición, además de favorecer el rendimiento Faraday y el paso de la corriente eléctrica, debe facilitar la disolución de la alúmina. Conseguir las tres cosas es imposible, ya que los aditivos que añadamos para mejorar una de ellas empeorarán las otras.

Otro aditivo que empleamos es el **carbonato de litio**, con él se consigue bajar la densidad del baño (hacerlo más suelto), mejorar la conductividad eléctrica, disminuir la emisión de flúor, bajar la temperatura a la que funde el electrolito, y en definitiva ahorrar en energía aumentando el rendimiento Faraday. Como contrapartida el litio contamina el metal y lo hace inservible para ciertas aplicaciones. Por esa razón hay que eliminarlo con la máquina deslitificadora.

El **fluoruro de calcio** es uno de los constituyentes naturales de la alúmina, disminuye la solubilidad del aluminio en el baño, pero también disminuye la conductividad eléctrica y la solubilidad de la alúmina. En cambio baja la temperatura de la cuba.

La composición, en definitiva, debe ajustarse a las características de la alúmina.

Normalmente se trabaja con valores entre el 7 y el 9% de fluoruro de aluminio sobre la composición criolitaria, el 4 y el 6% de fluoruro de calcio y el 2 y 3% de fluoruro de litio.

En la siguiente tabla podemos ver como afectan los aditivos a algunas de las propiedades del baño:

ADITIVO	TEMPERATURA	SOLUBILIDAD ALUMINA	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	DENSIDAD	SOLUBILIDAD ALUMINIO
CaF ₂	D	D	D	A	D
AlF ₃	D	D	D	D	D
LiF	D	D	A	D	D

D: disminuye A: aumenta

Caídas de tensión en la cuba

Varios estudios teóricos indican que la baja eficiencia en el consumo de energía eléctrica se debe principalmente a una elevada caída de tensión en la cuba.

La figura desglosa la caída de tensión en la cuba, motivada por tres conceptos:

- Tensión de descomposición (basada en el potencial de Nernst) que proporciona la energía Gibbs para la electrólisis.
- Sobretensión debida a la polarización en la superficie de los electrodos. Es debida a las condiciones de funcionamiento de la cuba.
- Caída óhmicas en la cuba.

La tensión de descomposición se desviará de la ecuación únicamente en el caso de quedarse la cuba tan falta de alúmina que sea inminente el embalaje o efecto anódico.

La forma más directa de disminuir la tensión de una cuba funcionando a densidad de corriente constante es rebajar la resistencia del electrolito, bien alterando su composición o reduciendo la distancia ánodo-cátodo.

Añadiendo FLi se aumenta la conductividad eléctrica sin incrementar la solubilidad del aluminio.

Se puede llegar a suprimir los embalajes y minimizar al mismo tiempo la sobre alimentación de alúmina (y por tanto la acumulación de alúmina no disuelta en el electrolito saturado).

Las futuras mejoras se lograrán aunando un mejor conocimiento de la química del “baño” y un control más preciso del proceso.

En este sentido uno de los desarrollos es que se está efectuando en el Grupo Inespal, es la picada puntual o alimentación continua dosificada de alúmina, tanto en ánodos precocidos como Söderberg.

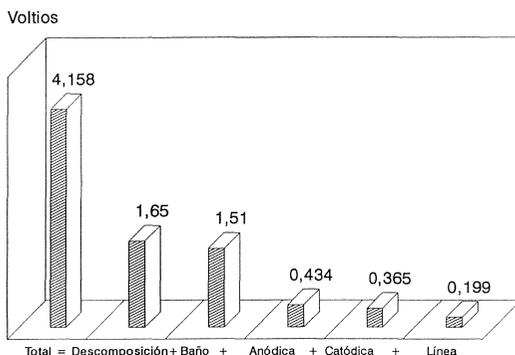


Figura 13. Reparto de tensiones en una cuba

Equilibrio térmico de la cuba

Modelización matemática

La criolita pura funde a 1011°C y a la inversa, solidifica por debajo de esta temperatura. Sin embargo al añadirle aditivos se consigue bajar esta temperatura. esa es la razón por la que las cubas trabajan con baños a temperatura de 960°C sin que estos lleguen a solidificarse.

Cuando la temperatura está por debajo de ese punto de fusión el baño comienza a solidificarse, pero lo que se hace sólido es la criolita pura. De esta forma, si teníamos un exceso de fluoruro de aluminio del 7%, pasará a ser del 8% o el 9% en función de la cantidad de criolita que se haya solidificado. En definitiva, si la cuba enfría, solidifica el baño modificando su composición, aumentando la acidez.

La criolita en estado sólido pasa a formar parte del **talud**. Este tiene dos funciones:

- 1.- Amortigua las oscilaciones de temperatura de la cuba, fundiéndose y solidificándose.
- 2.- Protege el talud de pasta de brascaje y la gran junta del cátodo de perforaciones.

Un buen talud es necesario para que la cuba dure muchos años. Ahora bien, un talud muy grande puede provocar que la corriente se mueva horizontalmente y esto es perjudicial para el rendimiento Faraday de la cuba.

Por otro lado, es conveniente que el talud tenga **banqueta**, por que así la alúmina se deposita sobre ella para que el baño la disuelva y no caiga directamente al fondo de la cuba.

Al introducir alúmina en la cuba, el baño se solidifica alrededor de estas partículas que lo enfrían. Por eso los taludes tienen una composición alta en alúmina.

Como la criolita líquida es más densa que el baño, cuando se solidifica para hacer taludes, la altura del baño disminuye. Esto se observa en las series de electrólisis: cuando están sufriendo un enfriamiento los niveles de baño bajan, y por el contrario, cuando calientan aumenta el nivel del baño.

En definitiva, por la composición y altura del baño podemos saber si una cuba ha tenido en enfriamiento brusco o un calentamiento grande, si bien entran en juego otros factores difíciles de evaluar.

Además de todo lo dicho, es fundamental que el diseño de la cuba permita un equilibrio térmico del proceso electrolítico. Para ello, el Grupo Inespal, en colaboración con la Universidad de Santiago, Cátedra de Matemática Aplicada, ha desarrollado una modelización matemática del proceso teniendo en cuenta:

- El ánodo, sumergido en el baño electrolítico, de carbón consumible, que reacciona con el oxígeno procedente de la descomposición de la alúmina para formar CO_2 .
- El cátodo de diversos materiales, con dos misiones fundamentales: facilitar el paso de la corriente eléctrica a su través, y ejercer de contenedor del aluminio líquido y, sobre éste, del baño de criolita.

El aluminio, como anteriormente hemos dicho, está contenido en un crisol de materiales carbonosos que proporcionan estanqueidad, conectados eléctricamente a barras de acero que dan salida a la corriente del cátodo. Por debajo y en la periferia de este conjunto, varias capas de materiales aislantes y refractarios se encargan de proporcionar a la cuba el balance térmico adecuado. Por último, un cajón de chapa de acero reforzado aporta contención al conjunto.

La vida del cátodo es limitada y su reposición es uno de los costes más elevados en la producción de aluminio. Otro aspecto fundamental es el rendimiento energético, la caída de potencial en él, no es sino una pérdida irrecuperable de energía. De la optimización de su diseño depende su longevidad y la reducción de la factura eléctrica.

Por otra parte, una serie de parámetros, como es la intensidad, el nivel de los líquidos, el contenido de aditivos, etc., son determinantes en el rendimiento y la duración de las cubas.

Ahora bien, la puesta en marcha de un nuevo diseño de cátodo o la modificación de un parámetro de marcha, exigen la realización de experimentaciones de elevado coste y lenta obtención de conclusiones, de ahí la necesidad de disponer de un modelo sobre el que simular estas variaciones.

La investigación en modelización de cubas ha sido separada en tres tareas distintas aunque profundamente relacionadas: la modelización de las condiciones térmicas y eléctricas en el seno de la cuba, la modelización magnetohidrodinámica de los movimientos de los fluidos en su interior, y la modelización de los estados tensionales en los diferentes materiales que la constituyen. Excepto por la influencia de los fenómenos convectivos en la transmisión de calor y por la deformación de las líneas de corriente en presencia de ampos magnéticos, el modelo termoeléctrico puede considerarse independiente de los otros dos con

una gran aproximación; y en ausencia de estos, una gran cantidad de información se obtiene del manejo de un buen modelo termoeléctrico.

Asociados a las isoterms y equipotenciales que el modelo traza en el seno del cátodo, ocurren una serie de fenómenos termodinámicos y de reacciones químicas que, en función de su emplazamiento, pueden resultar perjudiciales o beneficiosas para la duración de la cuba.

La más característica de todas estas líneas es la de solidificación del **talud**, temperatura a la cual el baño de criolita pasa al estado sólido formando una capa protectora que se adhiere al lateral del cátodo. Por otra parte, el desarrollo de un talud correcto permite amortiguar los desplazamientos que se puedan producir alrededor del equilibrio térmico, mediante el mecanismo de solidificación-licuefacción.

Algunas otras manifestaciones que pueden deteriorar las características de los materiales o abrir vías de paso al aluminio líquido provocando la muerte de la cuba, predecibles con el modelo, son:

- La inclusión de átomos de Na procedentes del baño, que distorsionan la ordenación de la red del carbón, causando su hinchazón. Es el fenómeno conocido como **efecto Rapoport**.
- La congelación de lentes de fluoruros columnares, también procedentes del baño. Las fuerzas desarrolladas por el crecimiento de estos cristales salinos, direccionadas preferencialmente hacia arriba debido a la menor resistencia a la expansión y desplazamiento del material carbonoso en esta orientación, son la causa principal del fenómeno conocido como **subida de fondo**, cuya consecuencia inmediata es el agrietamiento y la pérdida de estanqueidad.
- Algunos materiales aislantes, como las diatomeas, pueden disolverse o debilitarse seriamente por el ataque del electrolito, antes de saturarse, cuando su temperatura de sólidos es alcanzada en este dominio.
- En un intervalo determinado de temperaturas, la expansión de las barras de acero en contacto con los materiales carbonosos alcanza un máximo, relacionado con la transformación estructural entre el hierro α y el hierro γ . Como consecuencia, aparece un esfuerzo de fricción entre éstas y el bloque que puede llegar a relajarse mediante la aparición de fisuras, que además deterioran el contacto eléctrico. Por encima de estas temperaturas la contracción de la barra reduce la fricción.

- A partir de cierta temperatura, alrededor de los 550° C, algunos materiales de carbón son fuertemente atacados por la oxidación en presencia del aire, pudiendo llegar a consumirse totalmente para dejar el cajón expuesto al ataque del baño.
- Cuando la temperatura del cajón excede los 400°C, si está en contacto con materiales carbonosos, se produce la difusión del carbón en su interior, dañándolo severamente.

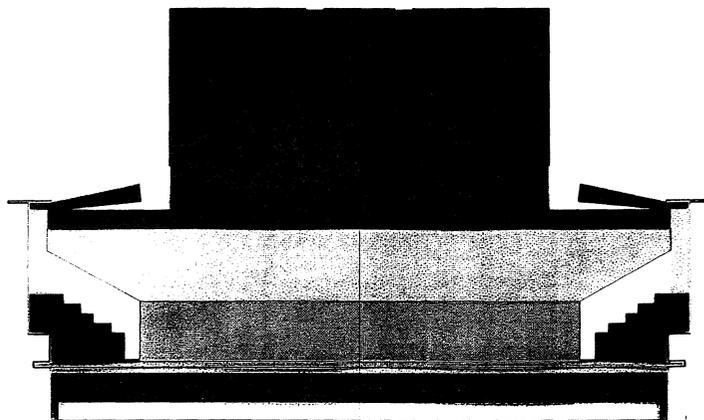


Figura 14

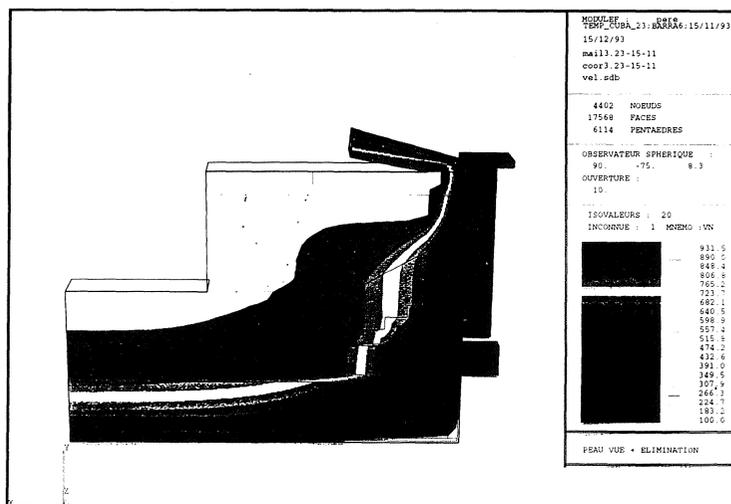


Figura 15

Con los objetivos planteados anteriormente, se ha abordado la **modelización tridimensional** para la simulación termoeléctrica de una cuba de electrolisis, que incorpora un módulo de ajuste automático del modelo al caso de cualquier cuba en funcionamiento a través de las temperaturas en su interior, las temperaturas de su cajón o los flujos de calor que lo atraviesan.

Para validar sus resultados se monitorizaron varias cubas, pinchándolas con termopares en su seno, conectados via “datatakers” a sendos PCs, para la toma de temperaturas en continuo. Los resultados fueron excelentes, pues se establecieron diferencias entre las temperaturas calculadas por el modelo y las medidas por los termopares, del orden de la decena de grados centígrados.

Los primeros frutos ya han sido recogidos con la elaboración y revisión de nuevos diseños de cátodos que reducen las pérdidas energéticas y aumentarán previsiblemente su longevidad, aunque no se puede confirmar este aspecto a corto plazo debido a la extensa duración del ciclo vital de las cubas.

Regulación de la tensión de la cuba

Las cubas necesitan gran estabilidad térmica y la regulación de distancia interpolar controla la tensión entre unos márgenes estrechos que ayudan a mantener su equilibrio.

Al vigilar constantemente la tensión se controlan los Kwh de consumo de cada cuba y, en definitiva, la factura eléctrica.

La tensión de una cuba varía constantemente en el tiempo.

La filosofía de control por parte del micro que se instala en cada cuba, reside en la comparación de la resistencia real de la cuba medida por el micro con la resistencia patrón o consigna definida individualmente para cada cuba a partir de las medidas realizadas en cada una de ellas. De esta forma se garantiza una distancia interpolar adecuada al proceso de electrolisis.

El micro tiene dos entradas de forma automática: tensión e intensidad, por lo que conoce la resistencia instantánea en cada segundo. **(Resistencia=Tensión/Intensidad)**

En marcha normal el micro calcula la resistencia media cada 5 minutos a partir de las resistencias instantáneas anteriormente comentadas. Si esta resistencia calculada está “excesivamente” alta en relación a la de consigna, el micro enviará una orden de descenso al plano anódico. Análogamente, si la resisten-

cia calculada está “excesivamente” baja en relación a la de consigna o patrón, el micro enviará una orden de subida.

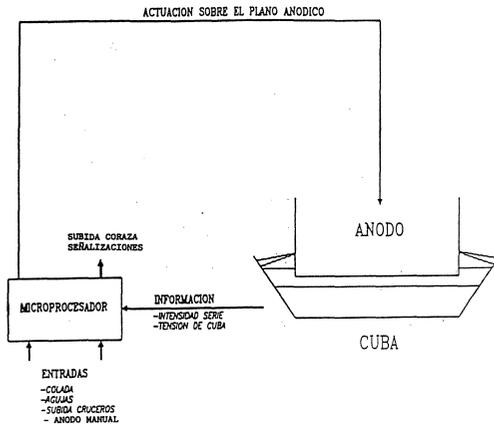


Figura 16. Esquema de funcionamiento

Todas las órdenes de subida o bajada del plano anódico influyen en la distancia interpolar.

Balance de energía

Podemos considerar que para una de nuestras cubas la energía eléctrica que se le aporta se distribuye de la siguiente forma:

- Producción de aluminio 40%
- Disipación de calor por el cajón..... 30%
- Disipación de calor por el ánodo..... 15%
- Resto (gases, conductores externos, etc.)..... 15%

Estas cifras son aproximadas y dependen de muchos factores: la altura de metal y el espesor del talud modifican enormemente la disipación de calor en el lateral.

Si dejamos el baño al descubierto la disipación de calor es muy elevada. Si mantenemos la cuba bien tapada con alúmina se escapará muy poco calor y conseguiremos ahorrar energía.

En una cuba en equilibrio la cantidad de calor que se pierde es igual a la cantidad que se le aporta y con esto se consigue mantener la temperatura constante, y diremos que la cuba está en equilibrio.

La forma inmediata de suministrar energía en forma de calor es aumentando la distancia interpolar y consecuentemente la tensión.

Pero si suministramos más calor del que se pierde, elevaremos la temperatura y fundiremos los taludes aumentando el nivel de baño, descendiendo el nivel de metal y consecuentemente la colada. Si la cuba es ferrosa (contenido alto de Fe en el aluminio) hay riesgo de perforación.

Al contrario, si suministramos menos calor del que se pierde, la cuba enfria, aumentando los taludes pudiendo avanzar bajo el ánodo, y el fondo se ensucia.

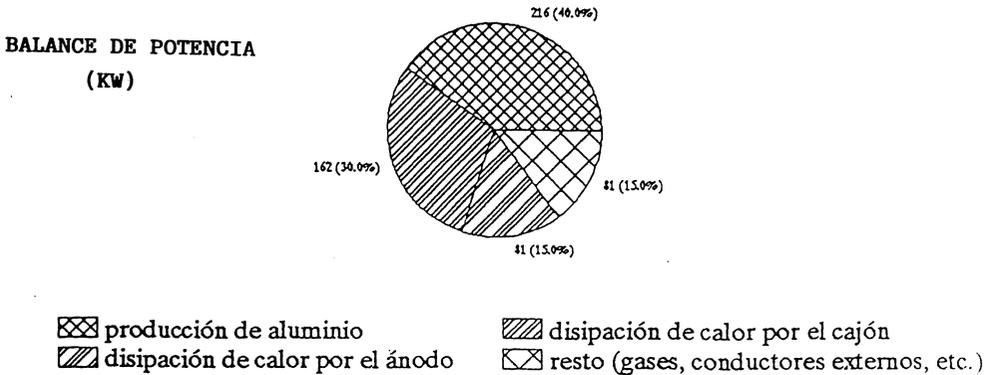


Figura 17

La captación

El interés justificado en el medio ambiente hace que los equipos de captación tengan cada vez mayor importancia, con el objetivo de recuperar el fluor que se evapora de las cubas. De hecho las nuevas fábricas de aluminio están pensadas para rendimientos de captación de hasta un 98%.

En las series Söderberg la captación consta de las siguientes partes:

- Las faldas que recogen los gases alrededor del ánodo, para lo cual es imprescindible que las cubas estén cubiertas de alúmina y que su estado

sea correcto. Debe formarse una cámara entre el ánodo y la falda que permita circular los gases. Esta cámara no debe estar obstruida por costras.

- Los quemadores que están situados en las dos cabezas de los ánodos, comunicados por la parte inferior con la cámara de las faldas. Deben estar encendidos y limpios para quemar los vapores de brea que sino obturarían las tuberías.
- En el medio tienen una entrada de aire fresco para lograr la combustión de los gases, y en la parte superior van conectados a unos tubos.
- Los colectores son tubos más grandes comunicados con los precedentes de los quemadores.
- Los separadores de polvo o ciclones que por centrifugación hacen que se depositen las partículas gruesas arrastradas por los gases.
- El aspirador que es un ventilador accionado por un motor eléctrico que “chupa” esos gases.
- Los filtros a través de los cuales se hace pasar el gas. La alúmina que contienen retiene el flúor. Con ello se consiguen reducir las emisiones de flúor al ambiente y recuperar una de nuestras materias primas, que será añadida de nuevo a la cuba cuando esta alúmina sea introducida.

Con un rendimiento menor que esta **vía seca**, las series Söderberg disponen de otro sistema de captación de gases que llamamos de **vía húmeda**. En él se captan los gases a través de **las capotas** de las cubas y son llevados por el mismo sistema a unas duchas donde una fina lluvia de agua los “lava” reteniendo el flúor y los polvos más finos.

Para mejorar el ambiente en la nave las cubas deben estar cuidadosamente cubiertas con alúmina, pues los gases encuentran una salida más fácil a través de un agujero en la costra que a través del sistema de captación.

En las series precocidas, existe solamente la captación seca, con altos rendimientos en los filtros, superiores al 99%, no siendo necesaria la captación vía húmeda, salvo que se instale ésta mediante lavadores en los techos de las naves que recojan las mínimas fugas de gas que se puedan producir en las cubas.

Operaciones en las cubas de electrolisis

Las operaciones que habitualmente se realizan sobre la cuba de electrólisis se describen brevemente a continuación:

- **Picada en frío:** aportar alúmina al baño de la cuba para que continúe la electrólisis.
- **Colada:** Obtener el aluminio que se produce. Contribuye a mantener el nivel de metal y por lo tanto, el equilibrio térmico.
- **Cambio de agujas:** asegurar que la corriente llega desde el crucero hasta el ánodo siguiendo el ciclo del consumo del ánodo. Las agujas mantienen el ánodo sujeto al crucero.
- **Carga de pasta:** reponer el consumo del ánodo y mantener el nivel de pasta necesario para garantizar una buena cocción del ánodo.
- **Subida de crucero:** para compensar la pérdida de carrera de husillo como consecuencia del consumo de ánodo.
- **Embalajes:** es un fenómeno que se produce cuando el baño se empobrece en alúmina y se manifiesta con un aumento “repentino” en la tensión.

El embalaje nos asegura que la cantidad de alúmina introducida en las picadas en frío ha sido consumida y limpia la superficie inferior del ánodo.

Las desventajas que tiene es que hay pérdida de productos fluorados, sube la tensión con pérdida energética y perturba el régimen de marcha.

Para apagar el embalaje se pica y se introducen los palos de madera para eliminar la polarización del ánodo.

- **Aditivos:** para reponer la composición y nivel de baño: AlF_3 , costras, carbonato de litio...
- **Medidas:** para tomar decisiones sobre el control y equilibrio de la cuba.
- **Regulación:** tanto de intensidad como de tensión para control del equilibrio de la cuba.

Resultados técnicos electrolisis 1993

- Producción anual (T)	45.302
- Intensidad media (A)	120.176
- Tensión media (V)	4,154
- Rendimiento Faraday (%).....	89,52
- Kwh/Ton. C.C.	13.820
- Consumo alúmina (Kg/T).....	1.930
- Consumo pasta (Kg/T).....	497,08
- Consumo Al F ₃ (Coef. fluor 0,60) ...	18,42
- Embalaje/cuba/día.....	1,12
- Temperatura baño (°C).....	948
- Título medio de la Serie (%)	99,83
- Edad media cubas en marcha (M) ...	40,74

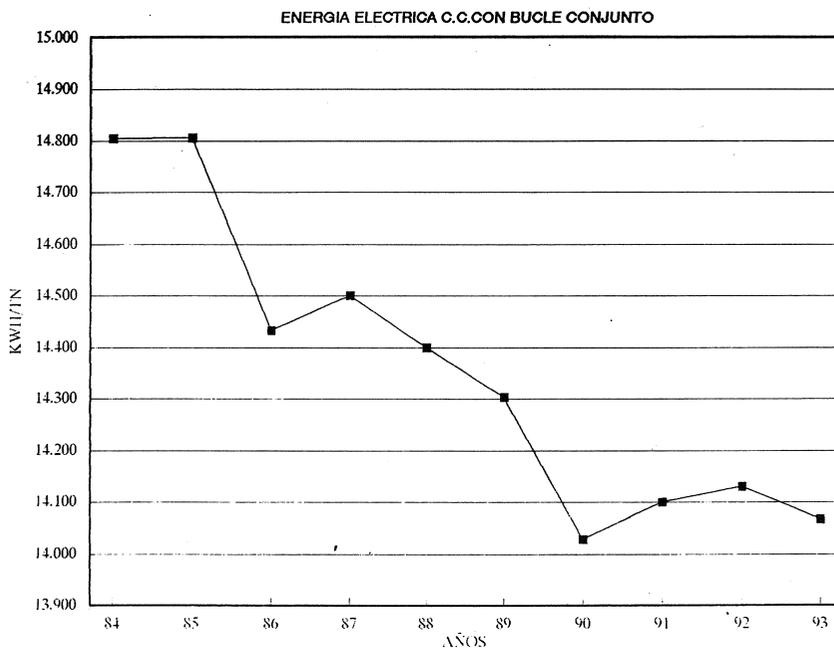


Figura 18

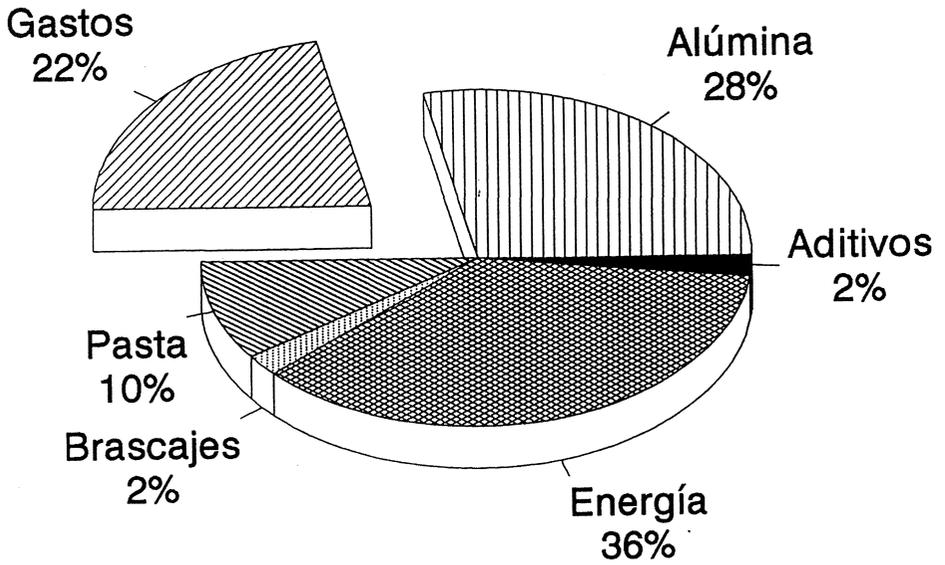


Figura 19. Precio coste aluminio líquido

ENERGIA UTILIZADA EN LA PRODUCCION DE:

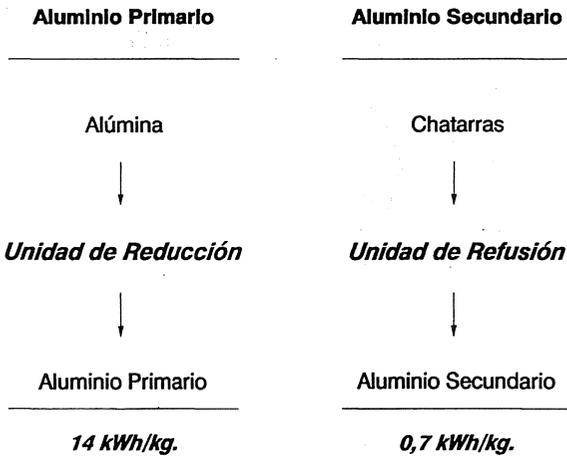


Figura 20

BIBLIOGRAFÍA

- "Aluminium" by J.W. Richards, Philadelphia and London, 1887.
- "Aluminium and its Production" by J.D. Edwards, F.C. Frary and Jeffries, New York and London, 1930.
- "Handbuck der Anorganischen Chemie, Aluminium N^o 34 and 35" by L. Gmelin, Berlin, 1934.
- "Elektrometallurghiya Alyuminia" by V.P. Mashovets, Moscow-Leningrad, 1938.
- "Das Aluminium" by W. Fulda and H. Ginsberg, Berlin, 1953.
- "Theoreticheskie Osnovy Elektrometallurghii alyuminiya" by G.A. Abramov, M.M. Vetyukow, I.P. Gupalo, A.A. Kostyukov and L.N. Lozhkin, Moscow, 1953.
- "Elektrometallurghiya Alyuminia" by A.I. Belyaev, M.B. Rapoport and L.A. Firsanova, Moscow 1956.
- "The Chemical Background of The Aluminium Industry" by T.G. Pearson, London 1955.
- "Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis" by K. Grjotheim, Trondheim 1956.
- "Metallurgie des Aluminiums" by A.I. Belyaev, M.B. Rapoport and L.A. Firsanova, Berlin 1956.
- "Histoire de la Science et des Techniques de l'Aluminium et ses Developpements Industriels" by L. Ferrand, Largentière 1960.
- "Electrochemistry of Fused Salts" by Yu. K. Delimarskii and B.F. Markov, Washington 1961.
- "Extractive Metallurgie of Aluminium" by G. Gerard (ed), New York 1963.
- "L'aluminium" by a group of engineers with Pechiney, Paris 1964. Editado en español, 6 Tomos, en 1967 por Ediciones URMO.
- "Elektrokhimia Rasplavlennykh Solei" by L. N. Antipin and S.F. Vazhenin, Moscow 1964.
- "Elektroliz Rasplavlennykh Solei" by J.V. Baimakov and M.M. Vetyukov, Moscow 1966.

- “Les Equilibres Chimique dans les Bains d’Electrolyse de l’Aluminium” by M. Rolin, Lyon 1973. Editado por el Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon.
- “La Physicochimie des Bains d’Electrolyse de l’Aluminium” by M. Rolin, Lyon 1975. Editado por el Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon.
- “Aluminium Electrolysis - The Chemistry of the Hall-Héroult Process” by K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky and J. Thonstad, Düsseldorf 1977.
- “Le Procédé Héroult Etude de l’Electrolyse” by M. Rolin, Lyon 1977.
- “Le Procédé Hall Héroult ‘Aspect Industriel’” by M. Rolin, Lyon 1979.
- “Ligh Metals”, The Metalurgical Society of Aime, Annual proceedings of sessions, yearly from 1971 to 1994.
- “La Metalurgia del Aluminio” by J.P. Sancho Martinez, J.J. del Campo Gorostidi and K.G. Grjotheim, Düsseldorf 1994. Editado por Aluminium Verlag.
- “Aluminium Smelter Technology” 2nd Edition, by K. Grjotheim and B.J. Welch.