

La Metalurgia del Aluminio

INTRODUCCIÓN

El aluminio es un metal no ferroso de gran abundancia en la corteza terrestre (8%, tercer elemento después del oxígeno y el silicio). Se caracteriza por:

- Baja densidad (2.7 g/cm^3)
- Alta conductividad térmica ($2.164 \text{ J/s}\cdot\text{m}\cdot^\circ\text{C}$) y eléctrica ($0.63 \mu\Omega/\text{m}$) (60% de la del cobre)
- Bajo punto de fusión ($660 \text{ }^\circ\text{C}$). Permite manejo con bajo costo
- Buenas propiedades mecánicas (especialmente si se encuentra aleado, con el magnesio, silicio, litio, etc.).
- Agradable aspecto y capacidad para ser coloreado y pulido.
- Fácilmente maleable.
- Alto potencial de reducción, lo que permite una oxidación superficial delgada evitando la posterior oxidación. Se puede hacer artificialmente (anodizado) engrosando la capa. Protegido de la oxidación aire y agua, los cloruros pueden destruir la capa protectora.
- Es inocuo (papel de aluminio, cacerolas, industria alimentaria y médica, etc.).
- Es reciclable.
- Aluminotermia: Aluminio en polvo reacciona al mezclarlo con diversos óxidos metálicos (Fe, Mn, Cr, Ni, Si, Ti, etc.) con elevado desprendimiento de energía. Obtención de metales o aleaciones exentos de carbono (soldadura de carriles).

INTRODUCCIÓN

- Aluminio reacciona con el aire a 800°C dando alúmina y nitruro de aluminio.
- A 1000°C el aluminio reacciona con el carbono y da carburo de aluminio (Al_4C_3).
- A alta temperatura se produce AlN (de interés en la industria cerámica).
- Por reacción con los ácidos clorhídrico y sulfúrico producen las sales correspondientes con desprendimiento de hidrógeno.
- Las bases sosa y potasa en solución acuosa reaccionan con el metal produciendo el aluminato.
- La alúmina (Al_2O_3) es el compuesto más característico del aluminio (en la naturaleza: corindón, rubí y zafiro).
- Hidróxidos naturales: gibbsita, bohemita y diásporo. Hidróxido sintético: bayerita.
- Cloruro de aluminio obtenido por reacción con el cloro y el ácido clorhídrico del metal o hidróxido (sal importante en procesos alternativos al Hall-Héroult).

APLICACIONES Y USOS

Las aplicaciones del aluminio son:

- Transporte aéreo y terrestre.
- Conducción de corriente eléctrica (especialmente de media y alta tensión).
- Fabricación de perfiles y estructuras para construcción.
- Fabricación de envases.



RESEÑA HISTÓRICA

1854: Claire Deville logra producir industrialmente aluminio por reducción de cloruro de sodio con aluminio (NaAlCl_4).

1870: Apenas unos kilogramos se habían obtenido por este método.

1867: Se inventa la dinamo que contribuye al método actual de producción del aluminio.

1886: Hall en EEUU y Héroult en Francia presentan simultáneamente la patente para la producción de aluminio por electrolisis de la alúmina en baños fundidos de criolita.

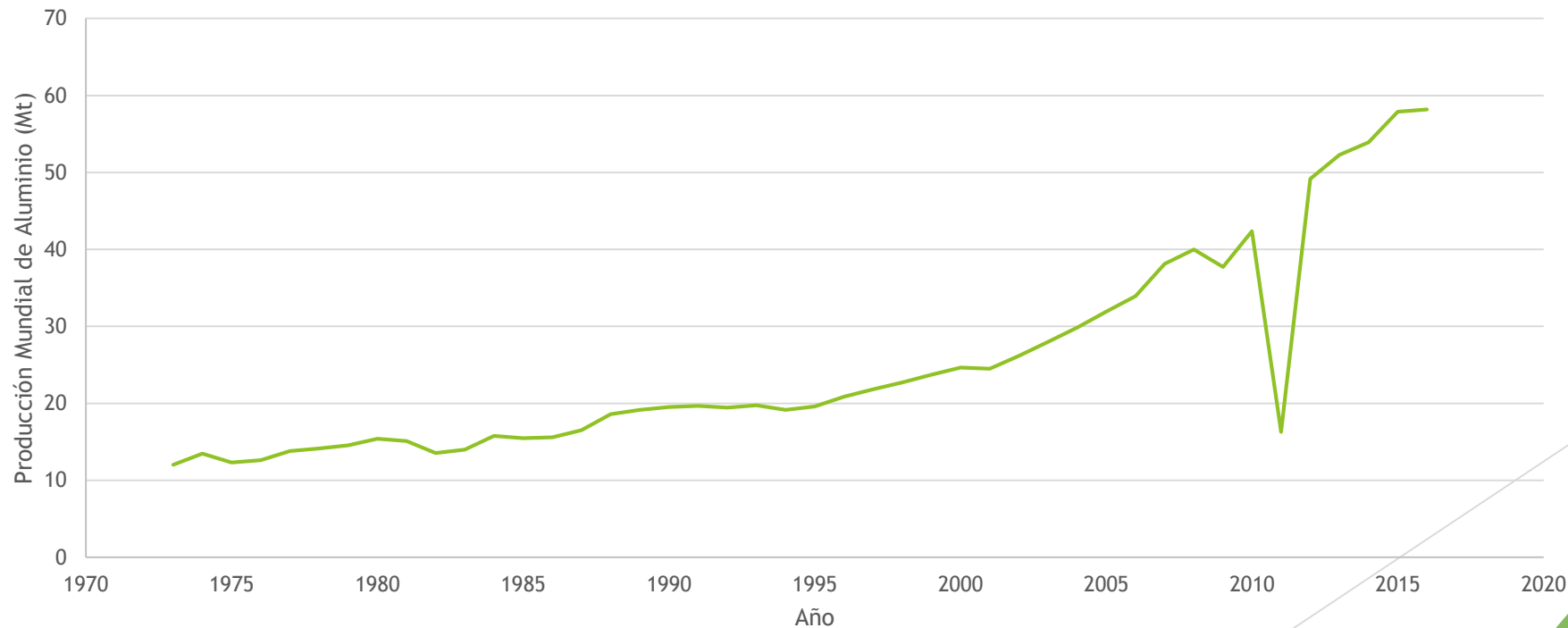
1889: Tan importante como el proceso anterior es el proceso que permite la obtención de alúmina a partir de bauxitas conocido como proceso Bayer por su inventor.

Actualmente el 100% del aluminio se produce por el tándem **Bayer-Hall-Héroult**.

MERCADO DEL ALUMINIO



Producción Mundial de Aluminio (Mt)



MENAS DE ALUMINIO

Los tipos de yacimientos de aluminio son:

- De alteración: Principalmente las bauxitas (40-50% Al_2O_3 ; <20% Fe_2O_3 ; 3-10% SiO_2).
- Hidrotermales: Destacan las alunitas (37% Al_2O_3).
- Magmáticos: Rocas aluminosas (sienitas, nefelinas y anortitas) (20% Al_2O_3).
- Metamórficos: Silicatos de aluminio (andalucita, sillimanita y cianita).
- Detríticos: Depósitos de caolín y diversas arcillas (32% Al_2O_3).

SITUACIÓN DE LAS PLANTAS DE ALÚMINA

La tendencia futura de la producción del aluminio pase por plantas integrales con producción de alúmina-aluminio y pretransformación, con las líneas siguientes:

- Poca distancia a las minas de bauxita.
- Poca distancia electrolisis-fundición.
- Cercanía de combustible y energía abundantes.
- Cercanía a los reactivos (sosa, etc.).
- Mano de obra barata.
- Infraestructura adecuada.
- Puertos marinos de gran capacidad.

BAUXITAS

Las bauxitas son un material terroso que fue originariamente descubierto en la región francesa de Les Baux (Provenza, Francia), descrita por el geólogo y mineralogista Pierre Berthier en 1821.

De color rojo parduzco, gris pardo o amarillento. Se trata de una mezcla de hidróxidos de aluminio: gibbsita, bohemita y diásporo, junto con otros minerales como arcillas, sílice, cuarzo libre, hidróxidos y óxidos de hierro, rutilo (TiO_2), etc.

De las menas señaladas, la única rentable por reservas y contenidos de Al_2O_3 son las bauxitas.

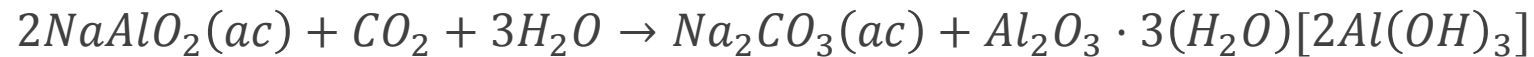
GIBBSITA: trihidrato de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), a menudo es el mineral predominante. 34.6% de contenido medio de aluminio.

BOHEMITA: monohidrato de aluminio ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), 45% de contenido medio de aluminio.

DIÁSPORO: monohidrato de aluminio ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), 45% de contenido medio de aluminio.

PROCEDIMIENTO DE Le Chatelier

Antes de la puesta en marcha del proceso Bayer, la alúmina se producía por el método de Le Chatelier. Dicho procedimiento se basa en mezclar la bauxita con carbonato de sodio y se sometía la mezcla a calcinación en horno a 1000-1100 °C. Se obtenía aluminato de sodio que se lixiviaba a 80°C y se obtenía una solución de alúmina, que una vez saturada se precipita la alúmina por medio de CO₂ procedente del horno. Las fórmulas químicas del proceso son:



El trihidrato filtrado se calcina a Al_2O_3 en un horno rotativo a alta temperatura (1000-1200 °C). El Na_2CO_3 se concentra en los licores hasta que precipita la sal, que se reciclaba o se vendía.

PROBLEMAS:

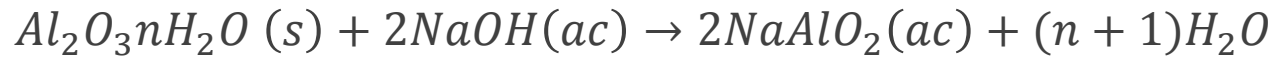
Se producían silicato y titanato de sodio a parte del aluminato, lo que impurificaba el hidrato.

Sobrevivió hasta los 50-60, cuando no pudo competir en costes con el proceso Bayer.

PROCESO BAYER

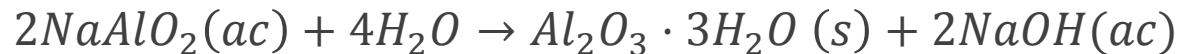
En 1889, K. J. Bayer patenta el proceso de obtención de alúmina a partir de bauxitas por medio de la digestión de las mismas en solución acuosa de sosa a altas temperaturas. Las bases de este proceso son las que se emplean todavía en la actualidad.

Los puntos clave del proceso son la *digestión* de la bauxita molida en una solución de sosa concentrada:



De esta manera la alúmina es puesta en disolución, dejando como residuo sólido inatacado la mayoría de impurezas que acompañan a la bauxita (principalmente óxidos de hierro y titanio).

Segundo punto clave es la *precipitación* de la alúmina de la solución rica por enfriamiento y dilución, favoreciéndose la precipitación por siembra:



El hidrato precipitado es siempre el trihidrato, independientemente de que en la bauxita se encuentre como gibbsita (tri), como diásporo (mono) o como bohemita (mono). El producto precipitado se conoce como gibbsita, hidrargirita o bayerita.

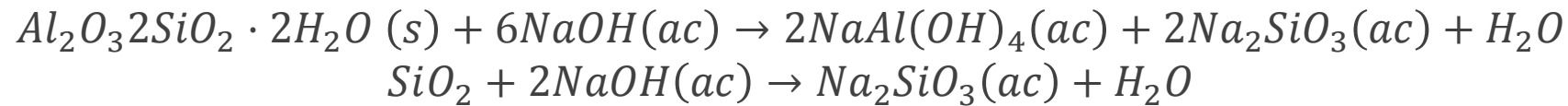
Una vez separado el trihidrato, se seca y se calcina según la reacción:



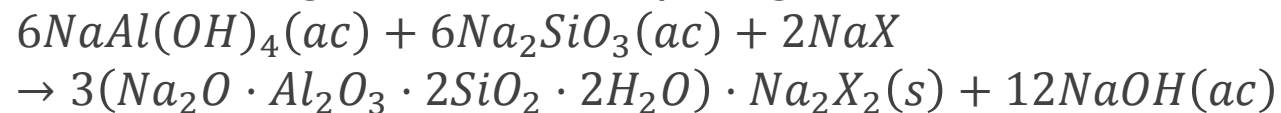
Que será el alimento de las cubas de electrolisis.

IMPUREZAS DE LA ALÚMINA: SÍLICE SOLUBLE

La sílice soluble es la que entra con la bauxita en forma de caolinita. Es atacado con facilidad a las temperaturas del proceso Bayer de baja temperatura, pero también cuando por imperativo de los hidróxidos se emplean temperaturas del orden de los 240 °C (Bayer de alta temperatura). Las reacciones que se producen:



La sílice disuelta precipita nuevamente como un producto insoluble conocido como SODALITA BAYER según la reacción que sigue:

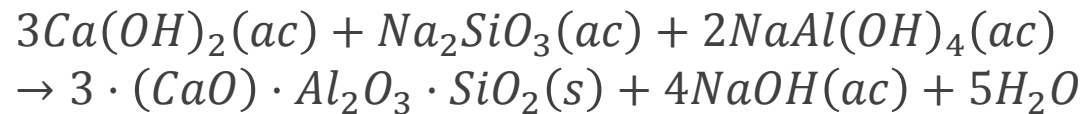


Con X que puede ser: CO_3^{2-} , $2AlO_2^-$, $2OH^-$, SO_4^{2-} , etc.

IMPUREZAS DE LA ALÚMINA: SÍLICE SOLUBLE

La precipitación de la sodalita Bayer sobre los *lodos rojos* provoca pérdidas de sosa y de alúmina, si precipita en los conductos puede causar encostramientos. Por esta razón ***no se tratan menos con mas de 4-5% de sílice soluble*** incluso con tratamiento desilificación.

Para eliminar la sílice del licor se añade cal en la propia molienda con lo que se libera el reactivo que queda atrapado en la sodalita:



Se regenera el reactivo pero la alúmina asociada a este compuesto se pierde en los lodos rojos y puede suponer hasta un 30% del total.

IMPUREZAS DE LA ALÚMINA: OTROS

TITANIO: 2-3% en las bauxitas, se solubiliza y precipita como NaHTiO_3 perdiéndose sosa. Se evita con cal.

CARBONATOS: hasta un 4% principalmente como CaCO_3 . Se descomponen en la digestión ligando las cantidades correspondientes de sosa. El carbonato sódico se cristaliza como $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de los licores y se caustifica para devolverlo al circuito.

COMPONENTES ORGÁNICOS: pueden dar problemas en la precipitación o calcinación.

AZUFRE: Como pirita o sulfatos. Éstos pasan a la solución. $<0.6\%$ S en la bauxita no causa problemas en el proceso.

FÓSFORO Y VANADIO: presentes en pequeñas cantidades en la bauxita (0.6% P_2O_5 , 0.1% V_2O_5). Si se acumulan en exceso pueden impurificar el hidrato. El fósforo queda parcialmente en el lodo rojo si se emplea cal. El vanadio se controla y recupera retirando disolución del circuito.

FLUOR: presente en pequeñas cantidades en las bauxitas. O se precipita como fluorita o como NaF en la cristalización del vanadio.

GALIO: 0.05-0.20 kg de Ga_2O_3 por tonelada de Al_2O_3 en las bauxitas. Se extrae en la digestión y se acumula en solución hasta 0.8-1 kg de Ga_2O_3 por tonelada de Al_2O_3 .

TIPOS DE PROCESO BAYER

El proceso Bayer no es único, hay tantos como menas de aluminio hay. Sin embargo, y a grandes rasgos se pueden definir dos tipos:

- Proceso Bayer de baja temperatura: trata bauxitas de naturaleza gibbsita. También conocido como Bayer Americano.
- Proceso Bayer de alta temperatura: trata bauxitas de alto contenido en monohidrato, tipo bohemitas. También conocido como Bayer Europeo.



ETAPAS DEL PROCESO BAYER

- 1º) Molienda de la bauxita y preparación de la pulpa.
- 2º) Digestión de la pulpa y aprovechamiento de calor.
- 3º) Decantación, lavado de lodos rojos y clarificación del licor.
- 4º) Precipitación del hidrato.
- 5º) Clasificación y lavado del hidrato.
- 6º) Calcinación.

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 1°) Molienda de la bauxita y preparación de la pulpa.

Recibida la bauxita se almacena en los parques para la homogeneización. La bauxita con bajo contenido en agua se tritura (<1 cm). Luego pasa a los molinos de bolas y barras donde se lleva a cabo la molienda con el licor gastado, obteniéndose una pulpa de 2 mm- 300 μ m.

Esta pulpa se lleva a unos tanques de retención donde se homogeneiza y se mantiene caliente y en suspensión mediante la inyección de vapor.

En esta etapa se elimina la sílice soluble (si $<1.5\%$). Luego se envía a digestión.

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 2º) Digestión de la pulpa y aprovechamiento de calor.

La pulpa se pone en contacto con el licor pobre procedente de precipitación. La temperatura y la presión del proceso lo marca si la bauxita es gibbsitica ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4 kg/cm^2) o monohidrato ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 40 kg/cm^2). Los tiempos varían en función de si las bauxitas están desilificadas (30 min) o si la desilificación se lleva a cabo en el propio digestor (superiores a 30 min).

El licor que sale de los digestores pasa por varias etapas de descompresión y recuperación de calor en intercambiadores. Cuando la pulpa digerida y evaporada alcanza los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se transfiere a la separación de lodos (filtración).

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 3º) Decantación, lavado de lodos rojos y clarificación del licor.

La pulpa proveniente de la digestión se somete a la separación de los lodos y las arenas que contiene. Las arenas se separan en un clasificador del tipo hidrociclón (estas arenas se pueden usar para filtros). Los limos (más finos) se sedimentan con floculantes en cantidades pequeñas.

Los lodos decantados (25% sólidos) se envían al circuito de lavado de lodos. Funciona a contracorriente, dejando unos lodos rojos que se envían al embalse de lodos rojos (donde se consolidan con aditivos).

El licor que sobrenada tiene todavía 40-80 mg de sólidos por litro. Este licor se envía a un tanque de almacenamiento para su clarificación.

La clarificación se realiza por filtros de gran superficie y filtros prensa hasta filtros de arena.

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 3º) Decantación, lavado de lodos rojos y clarificación del licor.



ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 4º) Precipitación del hidrato.

La precipitación espontánea del hidrato es difícil. Lo que se hace es la SIEMBRA de cristales de hidrato, generalmente fino y en cantidad controlada, obteniéndose la granulometría deseada. La reacción de precipitación es la siguiente:



El equilibrio de la reacción tarda mucho en realizarse, y el rendimiento va a depender de las condiciones de operación. Se debe buscar:

- La mayor cantidad de hidrato de grano grueso.
- La mayor producción de hidrato.
- Una textura de grano adecuado.

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 4º) Precipitación del hidrato.

Las condiciones que favorecerán lo descrito son:

- Temperatura relativamente elevada al comienzo de la precipitación (favorece aglomeración).
- Posterior enfriamiento para aumentar el rendimiento.
- Tamaño de siembra adecuado (influye superficie y número de núcleos).
- Trabajar con sobresaturación de alúmina y sosa (sin afectar a la calidad del producto).
- Tiempo óptimo (sin que sea excesivamente largo ya que baja la productividad).

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 4º) Precipitación del hidrato.

En los mecanismos de precipitación se tienen tres fases:

- Nucleación.
- Crecimiento.
- Aglomeración.

El objetivo es minimizar la nucleación (pocos gránulos), que sean grandes y que no se rompan. Así se obtienen hidratos con 50-55% $>75 \mu\text{m}$ y 0-1% $<20\mu\text{m}$.

Los granos de hidrato aglomerados conservan su forma de agregados cuando se calcinan y se produce la alúmina.

Los principales contaminantes del hidrato (aparte de la sosa) son el Fe, Ti, Ca y Zn, que precipitan con la alúmina. Otros como el Si, V, P y F sólo precipitan parcialmente

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 4º) Precipitación del hidrato.

La precipitación se lleva a cabo en forma discontinua, en doble paso, lo que supone dos tipos de germen: el grueso y el fino. El germen grueso se emplea para nuclear el producto final, mientras que el fino se emplea para producir germen grueso.

La tendencia es a la precipitación continua empleando numerosos tanques. En los de cabeza (70 °C) se añade hidrato fino, en los intermedios (50°C) el germen grueso.

El hidrato se clasifica en los tanques de sedimentación en función de diámetro crecientes: grueso (producto al calcinador), medio (núcleos de germen grueso) y fino (germen finos).

El germen grueso se lava para eliminar el licor que arrastra. Se llevan a cabo filtrados y lavados, obteniéndose una torta que contiene un 10-15% de agua y que se envía a la última etapa.

ETAPAS DEL PROCESO BAYER: 5º) Calcinación.

El hidrato se seca y se calcina. El secado se hace aprovechando los gases calientes del calcinador. Luego se envía a un horno donde se calcina a 900-1200 °C obteniéndose la ALÚMINA (Al_2O_3).



Si la temperatura es elevada (1200 °C) la alúmina obtenida es mayoritariamente α .

Si la temperatura es baja (1000 °C) la alúmina obtenida es mayoritariamente γ .

Tradicionalmente se buscaba la α porque tenía menos agua estructural y producía menos gases fluorados en los baños de electrolisis (agua se combina con fluoruros generando ácido fluorhídrico).

Hoy en día se opta por la γ porque tiene capacidad de quimisorber los gases fluorados. Además se dosifica y disuelve mejor en los baños de electrolisis. Los gases fluorados se captan y retienen en el lavado seco.

Tecnologías de calcinación: en horno rotativo o en horno de lecho fluido.

CONSUMOS Y PARÁMETROS DE MARCHA

Para una planta de 800000 t de alúmina se requieren:

- Bauxita: 2.6 t/t Al₂O₃
- Sosa: 0.115 t/t Al₂O₃
- Agua: 7 t/t Al₂O₃
- Energía: 250 kWh/t Al₂O₃ (electricidad) + 15000 MJ/t Al₂O₃ (calor)
Aproximadamente.
 - Bayer de Baja Temperatura: 3.2 t vapor, 7 kg/cm² y 180-250 kWh por t Al₂O₃.
 - Bayer de Alta Temperatura: 2.0-2.8 t vapor, 52 kg/cm² y 250 kWh por t Al₂O₃.

Se deben añadir 5000 MJ/t Al₂O₃ de calcinar en horno rotatorio y 3300 MJ/t Al₂O₃ en el caso de un horno de lecho fluido.

LA ALÚMINA METALÚRGICA: CARACTERIZACIÓN

De esta manera, fruto del proceso Bayer se obtiene la alúmina metalúrgica. Tradicionalmente las especificaciones de la alúmina fueron:

- Su análisis químico.
- El ángulo de talud.

La alúmina “floury” o muy calcinada, de alto contenido en α , de carácter harinoso, poco fluyente, de elevado ángulo de talud (calcinada a 1200 °C). Alto contenido en finos.

La alúmina “sandy” o poco calcinada, de contenidos en α inferiores al 10%, poco calcinada, es fluyente, de pequeño ángulo de reposo, y elevado contenido en γ . Mayor tamaño de partícula.

LA ALÚMINA METALÚRGICA: CARACTERIZACIÓN

La formación de lodos catódicos y/o costras y la captación de flúor hicieron pensar que las definiciones anteriores no eran suficientes. La superficie específica informa de la capacidad de absorción de flúor (quimisorción). La pérdida a la calcinación informa de alúminas intermedias (tipo γ) que es la que fija el flúor.

Se define la ALÚMINA METALÚRGICA como compuestos intermedios entre los hidratos cristalizados de aluminio y la alúmina α que se obtienen en el proceso de calcinación. Constituyen las de transición y se engloba en lo que se conoce como alúmina γ .

Propiedades:

- Buena solubilidad en el baño electrolítico.
- Capacidad de formar una costra (alúmina + baño).
- Ser buen aislante térmico.
- Barrera contra la oxidación anódica.
- Posibilidad de fijar el flúor de los gases de la cuba.
- Constancia en sus parámetros definidores.

LA ALÚMINA METALÚRGICA: CARACTERIZACIÓN

Los parámetros que se miden son:

ANÁLISIS QUÍMICO:

Contenido en *hierro* y *silicio*. El hierro aparece como óxido resta pureza al aluminio producido. El silicio similar efecto de impurificación.

Contenido en *calcio* y *sodio*: Ambos aparecen como óxidos que reaccionan con el flúor generan los fluoruros correspondientes.

Contenido en *vanadio* y *fósforo*: Tienen efectos negativos en el rendimiento de Faraday (lo más bajos posibles).

Contenido en *galio* y *titanio*: Podrían limitar especificaciones producto de fundición.

DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA:

Entre 45 y 100 micras para disolución de la alúmina en el baño. Menores de 45 micras no se disuelven en el baño y forman los lodos.

Degradación en el transporte.

LA ALÚMINA METALÚRGICA: CARACTERIZACIÓN

CONTENIDO EN HIDRATO:

Consecuencia del proceso de calcinación. No debe sobrepasar el 1% para evitar pérdida de rendimiento de la cuba.

Debido a que el hidrato contiene agua al alimentar se expulsa violentamente el agua al alimentar la alúmina y la conductividad térmica disminuya.

CONTENIDO EN ALÚMINA α : La alúmina sandy se disuelve mejor que la floury

SUPERFICIE ESPECÍFICA: Indicativo de la capacidad de captar gases fluorados.

PÉRDIDAS AL FUEGO: Relacionados con el contenido en agua.

DENSIDAD:

- DENSIDAD APARENTE: Relacionada con la granulometría, permite controlar la dosificación, y almacenamiento, y afecta a la conductividad térmica.
- DENSIDAD REAL: Relacionada con la composición química. Afecta a que flote o se hunda en la cuba la alúmina.

ESPECIFICACIONES TÍPICAS DE LA ALÚMINA

- Análisis químico:

Si (ppm)	Fe (ppm)	Na (ppm)	Ca (ppm)	Ga (ppm)	Zn (ppm)	Ti (ppm)	V (ppm)	P (ppm)	Mn (ppm)
50-100	100-200	3500-4000	200-300	50-100	5-80	15-20	5-10	5-10	1-5

- Análisis mineralógico: >70% alúmina α para la harinosa; 10-20% alúmina α para la arenosa.
- Granulometría: diámetro medio de 40-60 micras (<45 micras menos del 5%).
- Densidad aparente: 1.02-1.07 g/cm³.
- Densidad real: 3.7-3.9 g/cm³ para la harinosa; 3.4-3.5 g/cm³ para la arenosa.
- Superficie específica: 55 m²/g para la arenosa, 5 m²/g para la harinosa.
- Agua. Humedad (110 °C): 1-2% arenosa.

PROCESOS DE OBTENCIÓN DEL ALUMINIO

El método mundialmente utilizado en la producción de aluminio es el proceso Hall-Héroult (patentado a finales del siglo XIX en EEUU y en Francia simultáneamente).

Alternativamente existen:

- Proceso ALCOA: Se basa en la electrolisis del AlCl_3 en LiCl-NaCl a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en cubas con electrodos de grafito no consumibles. Para ello se clora la alúmina en presencia de carbono. Exige alúminas de gran pureza al igual que las sales que componen el baño. Como ventajas: menor temperatura de trabajo que en el proceso Hall-Héroult, no requiere ánodo consumible.
- Electrolisis de Nitruro de Aluminio: Se nitrura la alúmina y se efectúa la electrolisis en un baño de cloruro de litio. Tiene menores consumos que el proceso Hall-Héroult, por el contrario, dificultad de la nitruración y problemas en la electrolisis (con el electrolito).
- Electrolisis del Sulfuro de Aluminio: Menor consumo energético que el proceso Hall-Héroult, pero dificulta para obtener el sulfuro de aluminio.
- Proceso ALCAN: Reacción del cloruro de aluminio en fase vapor con aluminio metálico para dar monocloruro de aluminio. La reacción prosigue hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando el monocloruro se enfría se invierte la reacción formándose aluminio en fase vapor con alto desprendimiento de energía que permitiría extraer el aluminio. Mayor consumo energético que en el proceso Hall-Héroult.
- Reducción Directa de la Alúmina: Mediante carbono y carburo de silicio, interesante para la obtención de aleaciones Al-Si.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT

El proceso Hall-Héroult es el utilizado mundialmente en la producción de aluminio. Se trata de un procedimiento de reducción carbotérmica de la alúmina en un baño de criolita.

EL ELECTROLITO:

Es el medio iónico en el que se produce la electrolisis de la alúmina. Se trata de una electrólisis ígnea o de sales fundidas (aluminio muy ávido por el oxígeno, la molécula de agua se descompondría en lugar de la sal de aluminio disuelta).

Propiedades del electrolito:

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

La sal empleada es la CRIOLITA (3NaAlF_3), aunque se adicionan fluoruro de aluminio, fluoruro de calcio y carbonato de litio (para satisfacer las propiedades indicadas), y otros. Por ejemplo, el LiF y MgF_2 reducen la temperatura de fusión de la criolita pura.

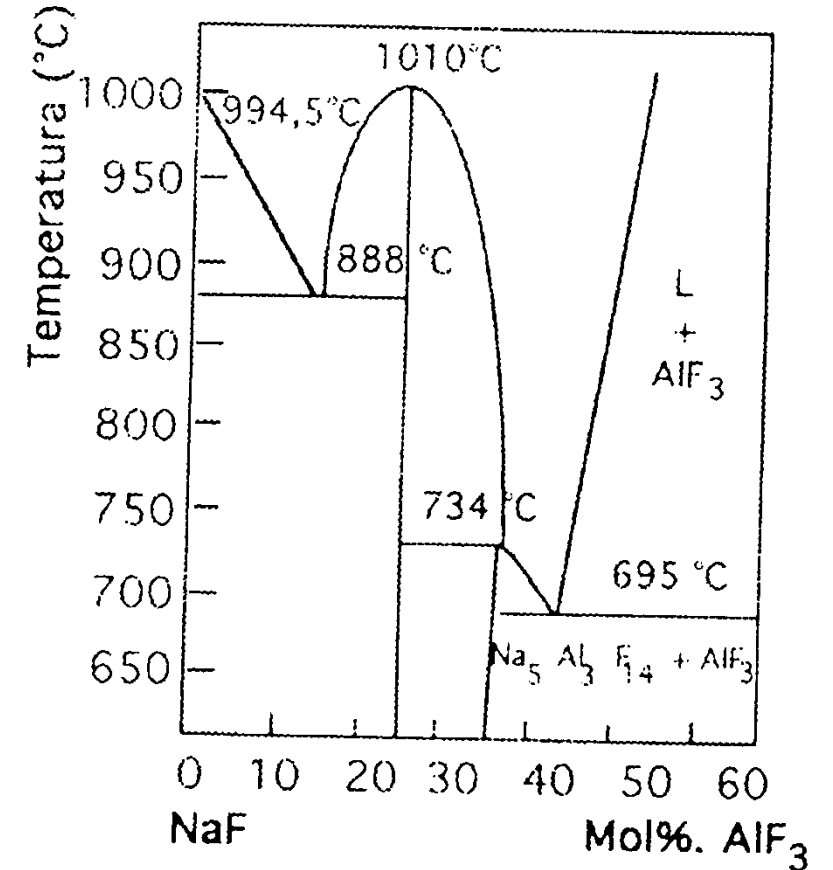
DIAGRAMAS DE FASE

La criolita es el medio iónico en el que se va a producir la electrólisis.

- Sistema NaF-AlF₃:

Forma un sistema binario, de modo a presión atmosférica, la presencia de dos compuestos: criolita (Na₃AlF₆) que presenta un punto de fusión congruente, y chiolita (Na₅Al₃F₁₄). El punto de fusión congruente de la criolita, es indicativo de que esta se descompone antes de su fusión, divide el diagrama de fase en dos subsistemas:

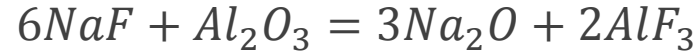
- NaF-Na₃AlF₆ (Eutéctico binario 12-8-13.8% AlF₃, 888°C).
- Na₃AlF₆-AlF₃ (Que contiene el Na₅Al₃F₁₄ y NaAlF₄, peritético del 39.4-41.0% de AlF₃ y 734 °C, chiolita forma un eutéctico con NaAlF₄ 44-46% de AlF₃ y 690-695°C).



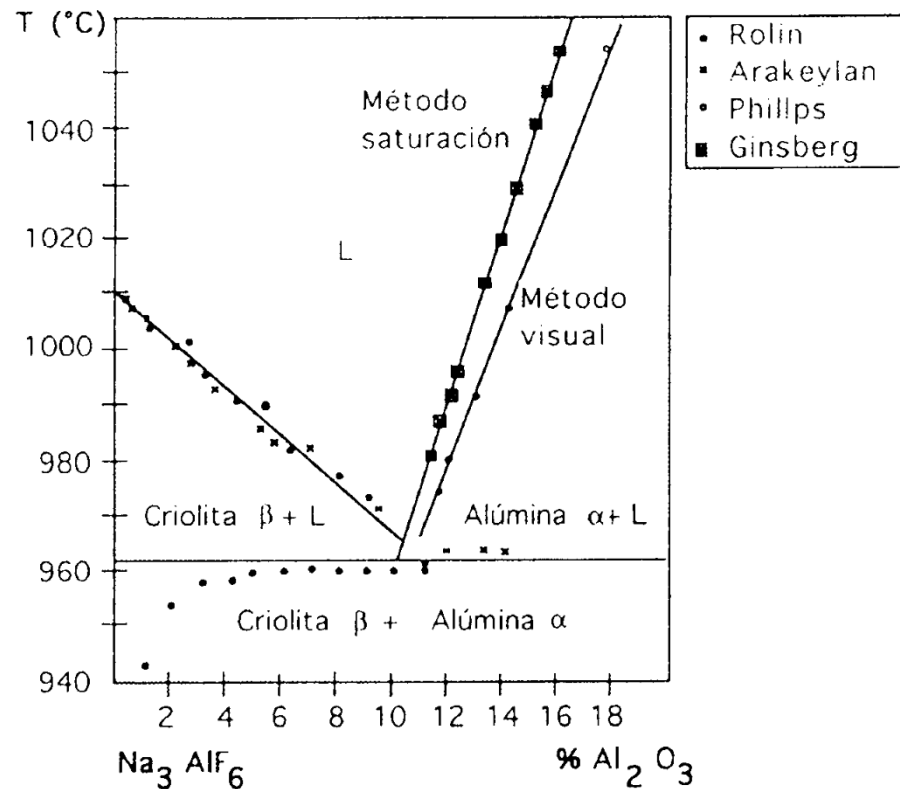
DIAGRAMAS DE FASE

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

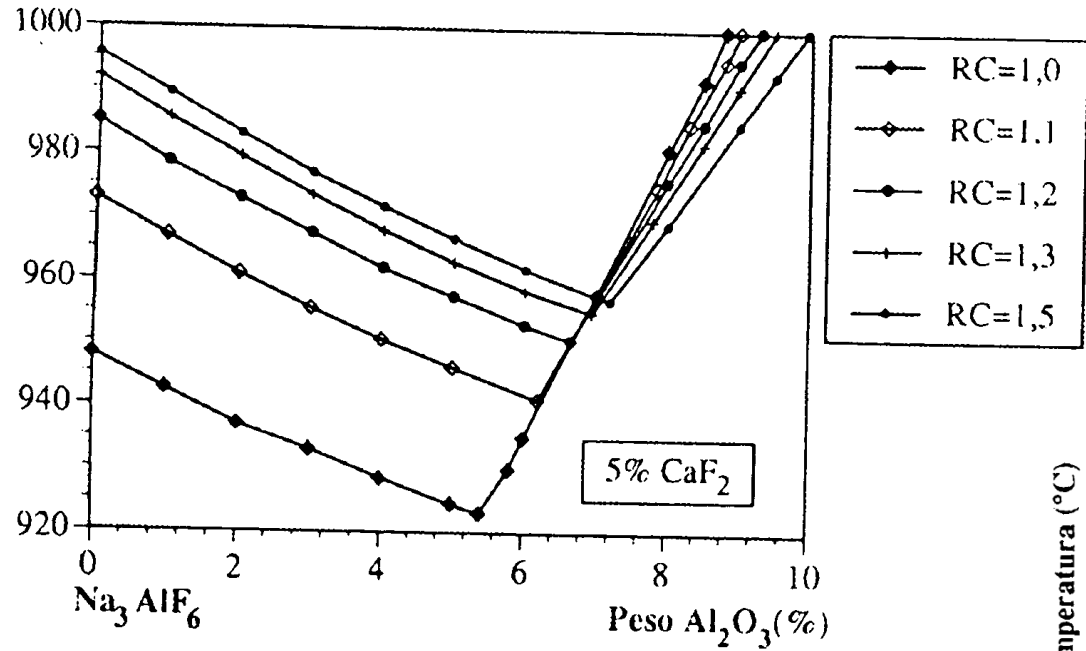
La criolita forma a su vez un sistema binario con la alúmina.



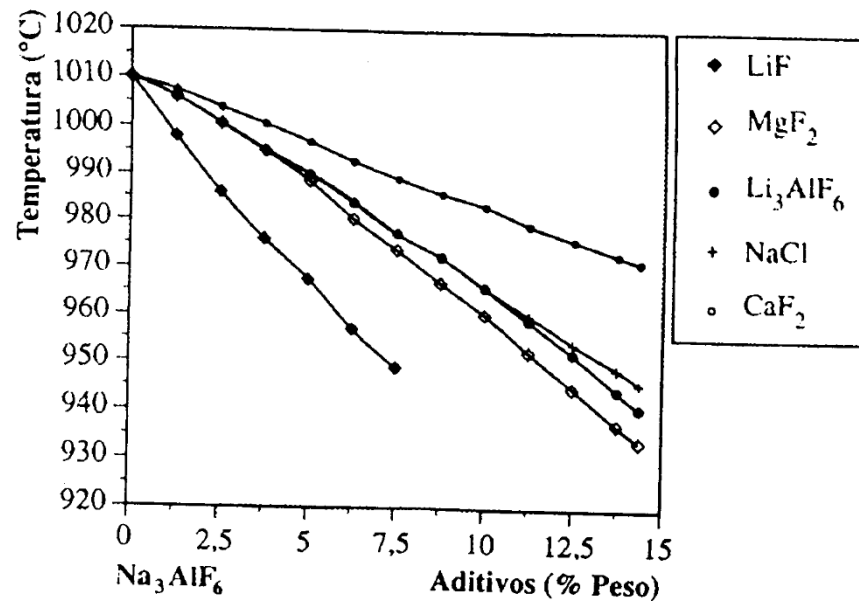
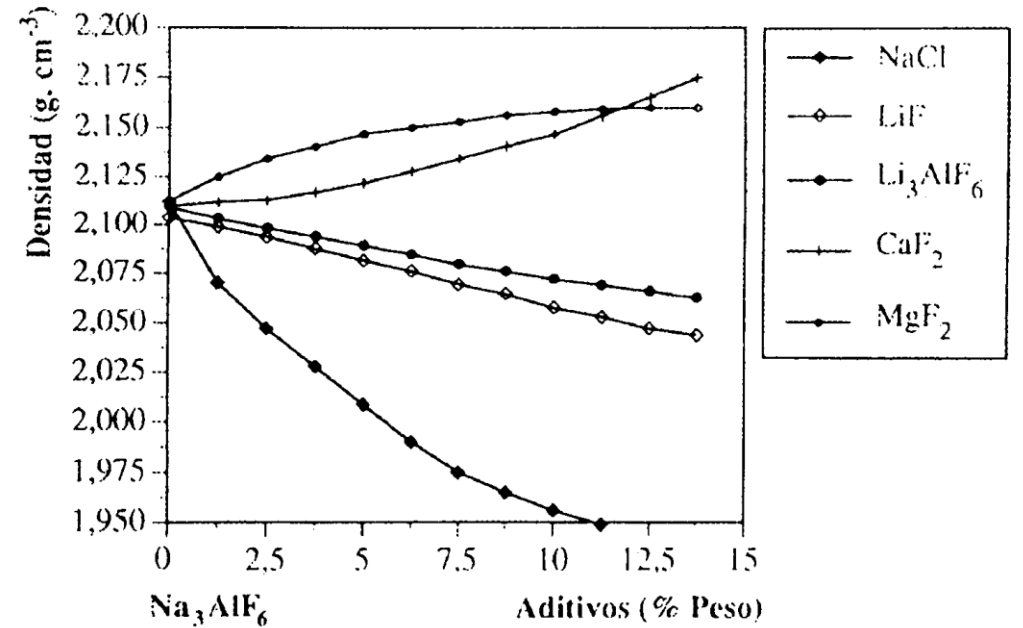
La criolita pura va a fundir a 1010°C , formando un eutéctico con la alúmina que funde a $960\text{-}963^\circ\text{C}$ para una concentración en alúmina del 10-11.5% en peso.



EFFECTOS DE LOS ADITIVOS



$\text{RC} = \text{NaF} / \text{AlF}_3$



EL PROCESO HALL-HÉRAULT

Densidad del electrolito:

Permite separar físicamente el electrolito del metal (diferencia de densidades máxima). La mejor manera de incrementar el rendimiento de corriente en las cubas de electrólisis es mediante aditivos, aunque algunos incrementan la densidad del electrolito. Si la diferencia de densidades baño-metal se reduce excesivamente, el transporte de aluminio disuelto al cátodo se dificulta y se produce una pérdida de rendimiento de corriente.

Densidad máxima para la criolita pura (3NaFAlF_3) disminuye con la adición de AlF_3 y la propia alúmina reduce la densidad del electrolito.

La densidad del aluminio disminuye con la temperatura (interesa trabajar con temperaturas bajas para incrementar la diferencia de densidades).

Viscosidad: Gobierna la hidrodinámica del proceso, y afecta a:

- Circulación del electrolito.
- Sedimentación de las partículas de alúmina.
- El transporte del aluminio disuelto y de las partículas de carbón.
- Desprendimiento de gases.

Un aumento de la viscosidad disminuye la difusión y el transporte de aluminio hacia el cátodo.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT

Conductividad eléctrica:

Deseable que la conductividad del electrolito sea máxima para minimizar las pérdidas óhmicas. Aunque sea necesaria una cierta generación de calor en el electrolito y viene determinada por la resistividad del mismo, la disminución de la resistividad permite aportar la potencia perdida aumentando la distancia interpolar o la densidad de la cuba, lo cual es positivo para la productividad.

La criolita de litio (Li_3AlF_6) es el que tiene efectos positivos en la conductividad.

La resistividad también aumenta con las burbujas de gas generadas en el ánodo.

DISOLUCIÓN DE LA ALÚMINA:

La electrolisis es un proceso continuo, pero no existe en la actualidad un sistema de alimentación constante. Tanto en las cubas Söderberg como en las precocidas la alimentación se realiza de forma discontinua con intervalos de horas entre ambas.

Parte de la alúmina se disuelve y otra se deposita sobre el talud y el cátodo o crisol de la cuba desde donde se disuelve progresivamente (dependiendo la velocidad de disolución de las características físicas de la alúmina utilizada, la concentración de alúmina disuelta en el electrolito, la temperatura y el gradiente de agitación del mismo).

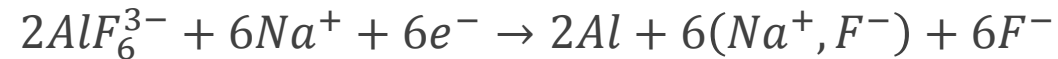
La criolita y la alúmina fundidas constituyen una mezcla compleja de varios iones. Los iones presentes serían: AlF_6^{3-} , AlF_4^- , F^- , $\text{Al}_2\text{OF}_{2x}^{4-2x}$ y Na^+

EL PROCESO HALL-HÉRAULT: REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

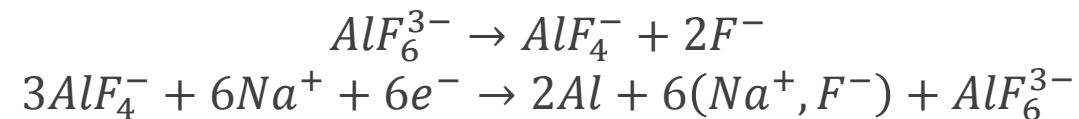
Si se introducen dos electrodos en el baño y se aplica una diferencia de potencial, se producen una serie de reacciones tanto en el cátodo como en el ánodo que constituyen el proceso de electrolisis.

REACCIÓN CATÓDICA:

El catión aluminio se encuentra formando complejos del tipo Al-O-F cargados negativamente. El Na^+ está presente como catión libre. Los complejos de aluminio participan en la reacción catódica.



El exceso de iones F^- desplaza el equilibrio hacia la izquierda con lo que la reacción total se escribe como:

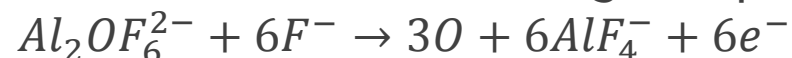


EL PROCESO HALL-HÉRAULT: REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

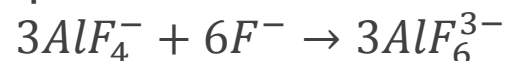
REACCIÓN ANÓDICA:

Tienen que existir concentración suficiente de alúmina en el electrolito (2%, para densidades de corriente industriales de $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La única especie iónica que contiene oxígeno es el ion $\text{Al}_2\text{OF}_{2x}^{4-2x}$ que es el único que experimenta la reacción anódica. La reacción anódica global para $x=3$ es:



De la reacción anterior 3AlF_4^- se emplean en la reacción catódica. Los otros 3 reaccionan con el 6F^- de la reacción catódica para dar:



Los 3AlF_6^{3-} de la última reacción se unen a otro AlF_6^{3-} de la reacción catódica para dar en presencia de alúmina:



El oxígeno liberado se combina con el carbono del ánodo para generar el dióxido de carbono. Siendo la reacción global:



EL PROCESO HALL-HÉRAULT: EMBALAJE

Cuando la concentración de iones $Al_2OF_{2x}^{4-2x}$ desciende por debajo de un determinado nivel en el electrolito (véase cuando la concentración de alúmina es inferior al 2%). Se produce la pasivación del ánodo que se conoce industrialmente como embalaje dando lugar a un súbito aumento de la tensión. La densidad de corriente crítica o densidad de corriente a la que se manifiesta el efecto anódico se encuentra relacionada con la concentración de alúmina en el electrolito.

Cuando la concentración de alúmina en el electrolito disminuye la sobretensión anódica aumenta. Alcanzado un cierto nivel de sobretensión 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 (inactivándolo electroquímicamente). Con el ánodo pasivado aumenta la densidad de corriente, aumenta la generación de iones fluorados y se pasiva totalmente el ánodo. Como no se interrumpe el paso de corriente, la resistencia aumenta y se dispara la tensión. La corriente circula a través de los gases fluorocarbonados por arco eléctrico.

SOLUCIÓN: Introducir alúmina, y romper la capa de gas generando cierta turbulencia, mediante un palo, soplado con aire o movimiento del plano anódico.

EL EMBALAJE SIRVE COMO MÉTODO DE CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN DE ALÚMINA EN EL ELECTROLITO, ya que se relaciona con la densidad de corriente. Y del estado de los ánodos en especial en los Söderberg

PROBLEMAS: Pérdida de rendimiento por no producción de aluminio durante el embalaje, aumento del consumo energético por las altas tensiones, emisión de gases fluorados, alteración del equilibrio térmico, riesgo para los operarios.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT: RENDIMIENTO DE CORRIENTE

El rendimiento de corriente (o rendimiento de Faraday), R , se define como la relación entre el peso de aluminio realmente producido y el que se debería producir de acuerdo con las leyes de Faraday. Industrialmente se sitúa en el 84-94%.

Depende de:

- Temperatura
- Densidad de corriente
- Distancia interpolar
- Composición del electrolito
- Diseño de la cuba

Está relacionado con el consumo energético del proceso ya que el consumo específico de energía, CEE (en kwh/kg) de aluminio viene dado por:

$$CEE = \frac{2.98 \cdot V}{R}$$

Donde V es la tensión total de la cuba y R en tanto por uno.

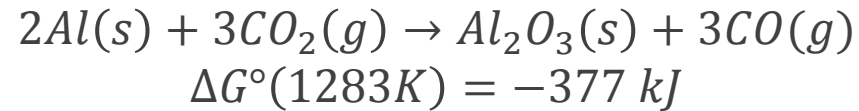
La productividad se ve incrementada con el incremento de R . La producción de la cuba (en kg), P es :

$$P = 8.06 \cdot I \cdot R$$

Con I como la intensidad en kA y R en tanto por uno.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT. RENDIMIENTO DE CORRIENTE: MECANISMO DE PÉRDIDA DE CORRIENTE

El mecanismo principal de pérdida de rendimiento de corriente es la redisolución del aluminio en el electrolito y su posterior reoxidación con los gases anódicos, de acuerdo con la reacción siguiente:

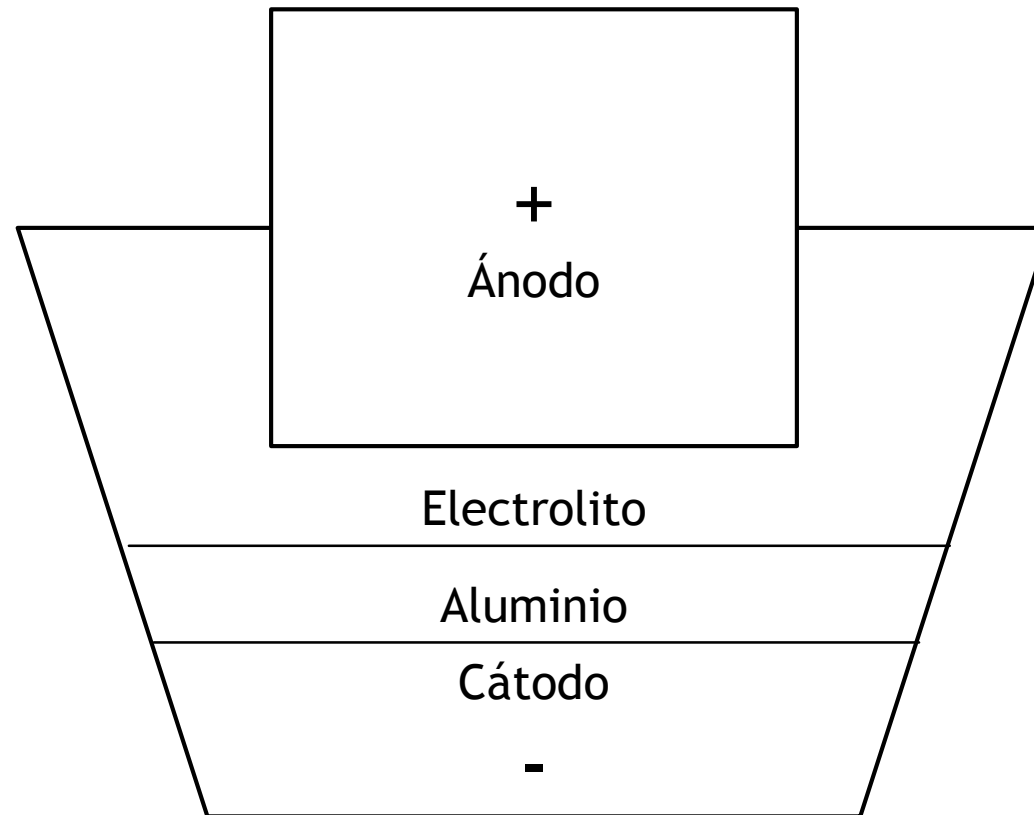


Se compone de tres etapas:

- 1ª) Disolución del aluminio en la interfase metal/electrolito.
- 2ª) Transporte del aluminio disuelto a la interfase gas/electrolito.
- 3ª) Reacción química en la interfase gas/electrolito.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT. CUBAS ELECTROLISIS

La unidad elemental del proceso de obtención de aluminio es la celda o cuba electrolítica. Tres partes constituyen la cuba: *ánodo*, *electrolito* y *cátodo*.



La distancia entre ambos electrodos es de 4-5 cm (distancia interpolar), existiendo continuidad eléctrica por la presencia del electrolito de sales fundidas (criolita mayoritaria).

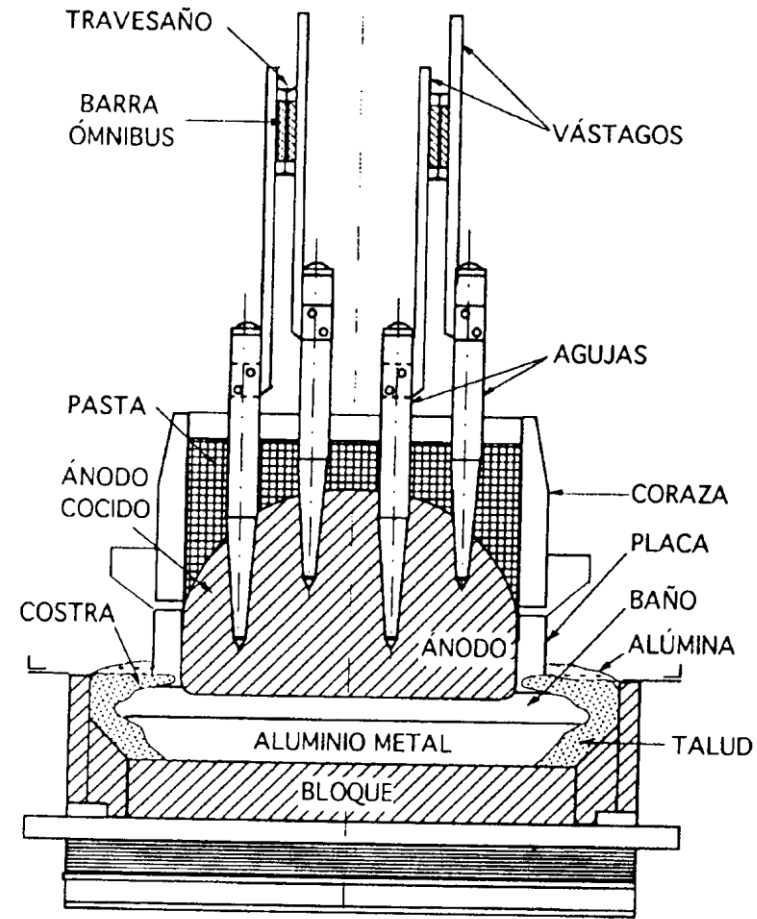
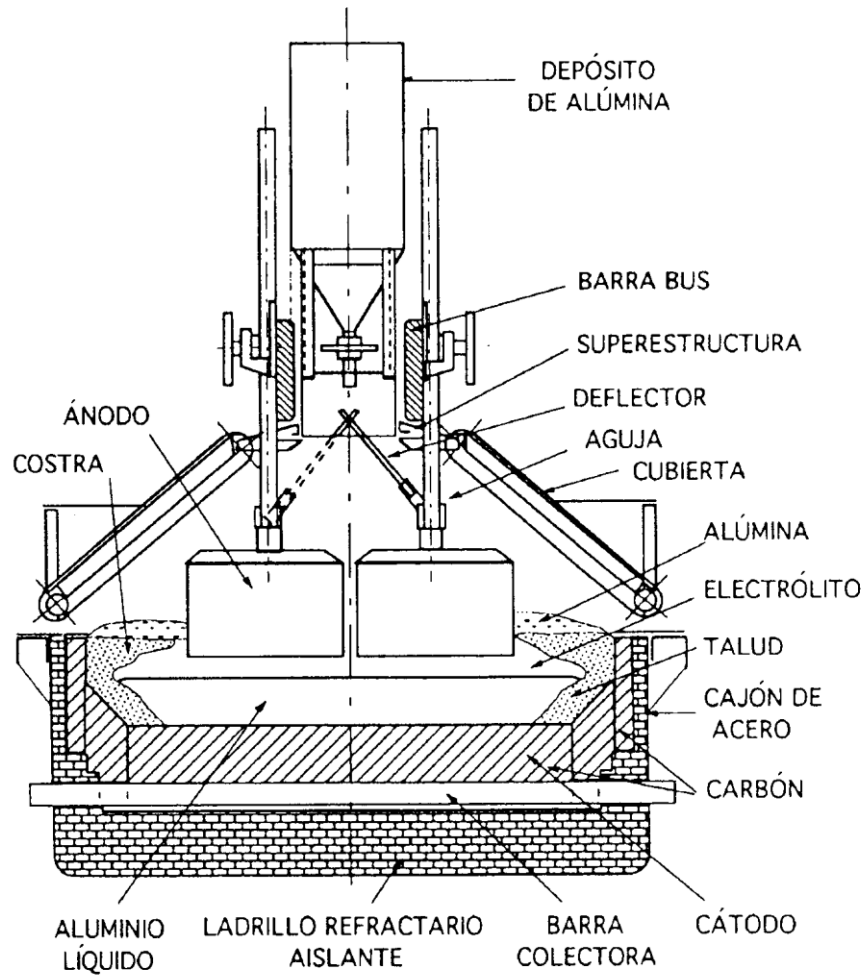
EL PROCESO HALL-HÉRAULT. CUBAS ELECTROLISIS

Atendiendo al ánodo, existen dos tipos:

- Cubas precocidas: Está formado por varios ánodos individuales que se fabrican en otra zona distinta de la electrolisis y ya vienen coquizados, de ahí el nombre de precocidos. Lo único que hay que hacer es reemplazar un ánodo gastado por uno nuevo.
- Cubas Söderberg: El ánodo se forma por autococción en la propia cuba. Se añaden para ello pastillas de coque y brea dentro de un recinto delimitado por una envoltura metálica denominada coraza. Es la propia temperatura del proceso la que provoca la fusión, destilación parcial de la brea y cocción de la pasta formándose el ánodo cocido. La entrada de corriente se produce por medio de unos conductores de acero conocidos como agujas que se insertan en la pasta.

El cátodo está formado por bloques de carbono preformados y unidos entre sí y al revestimiento lateral por la llamada pasta de juntas. Es el recipiente que contiene el metal y el baño fundido a la temperatura de 950 °C, donde tiene lugar la reacción catódica. Tiene como misiones: ser conductor para el aporte electrónico a la reacción catódica, y a la vez ser un horno resistente al aluminio y a las sales fundidas de base criolita.

EL PROCESO HALL-HÉRAULT. CUBAS ELECTROLISIS



EL PROCESO HALL-HÉRAULT. FUNCIONAMIENTO DE LA CUBA DE ELECTROLISIS.

La alúmina se disuelve en el electrolito, para ello se introduce en la cuba bien rompiendo periódicamente la costra mediante martillos neumáticos o mediante cuchillas accionadas por cilindros. Otra es la alimentación en continuo o picado puntual.

Lo ideal es alimentar la cuba con alúmina a medida que se consume para reducir los embalajes al mínimo posible, lo cual se consigue mediante el picado puntual. Se logra así: mantener estable la concentración de alúmina, menor alteración del equilibrio térmico de la cuba, menor sedimentación de la alúmina en el cátodo, control de los embalajes, estabilidad de los taludes y altura del baño.

Cuando no hay picado puntual, se efectúa picado lateral con el martillo rompecostras cada cierto tiempo, luego de unos picados preventivos y alimentación masiva se espera a que se produzca un embalaje, ya que es prueba fehaciente de que el contenido en alúmina en el electrolito es inferior al 2%.

El aluminio producido se deposita en el cátodo debido a que tiene mayor densidad que el baño. La altura de metal se basa en el equilibrio térmico y en la magnetohidrodinámica del sistema, y se mantiene estable con extracciones periódicas del metal.

El sobrecalentamiento del aluminio con respecto a su temperatura de fusión (del orden de 300 °C) asegura que se mantiene líquido hasta su transporte a la fundición.

LA FUNDICIÓN EN UNA PLANTA DE ALUMINIO PRIMARIO

El aluminio metal obtenido en las cubas de electrólisis debe retirarse cada 24 horas. La colada se realiza por sifonado de cada cuba en el entorno de:

$$\text{Peso (kg)}=7.5 \cdot I$$

Con I en kA.

El metal se carga en un “cuchara” común que se lleva a la nave de fundición.

La fundición en la planta de aluminio primario tiene como función el tratamiento y solidificación del metal en las mejores condiciones para obtener un lingote semielaborado o un lingote limpio, homogéneo, con la composición y formato adecuados.

La producción aproximada de metal por cada cuba la da la expresión siguiente:

$$\text{Peso (kg)}=8.06 \cdot I \cdot R$$

Con I en kA y R el rendimiento de corriente en tanto por uno. La producción de las cubas en las series más extendidas (100 y 250 kA) oscilará entre 750 y 1880 kg/día, con series de 100 a 200 cubas, la fundición deberá ser capaz de colar, mover, tratar y solidificar entre 75 y 375 toneladas de metal por serie.

LA FUNDICIÓN EN UNA PLANTA DE ALUMINIO PRIMARIO

La primera fase es el desnatado, es decir la eliminación de las impurezas y la alúmina que suben a la superficie del metal que se encuentra en la cuchara.

La siguiente fase es la de desgasificar el hidrógeno (presente en el metal fundido debido a la reacción del Al a altas temperaturas con la humedad y gases del ambiente, este hidrógeno se disuelve en el metal y su solubilidad disminuye con la temperaturas dando malas propiedades al metal acabado al que enfragiliza) y de oxidar elementos en solución como el sodio y limpiar impurezas sólidas presentes en el caldo.

Las partículas o inclusiones pueden producir defectos o causar problemas, tanto en los productos como en los procesos, tales como: mal acabado superficial, rotura incipiente, defectos en el aluminio brillante, porosidad interna, maquinabilidad difícil, etc. Las partículas incorporadas pueden tener naturaleza diferente: productos de oxidación (alúmina y otros óxidos), u otras como trozos de material refractario o escorias o introducidas en el tratamiento del metal. Las inclusiones se pueden eliminar mediante hornos a altas temperaturas, sin embargo un filtrado es la mejor manera de obtener el producto colado fino. Los filtros son cerámicos (carburo de silicio) que actúan o bien creando con el tiempo de colada una capa de partículas retenidas que hacen el filtro más fino o reteniendo las partículas el propio filtro.

LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

Previamente a la colada se adicionan una serie de aleantes, modificadores y afinantes, con el fin de modificar las propiedades del producto final.

Se buscan dos tipos de propiedades:

- Propiedades necesarias al final del todo: resistencia, conductividad térmica y eléctrica, dureza, resistencia a la corrosión, tenacidad a la fractura, etc.
- Propiedades necesarias para la fabricación: ductilidad, colabilidad, contracción volumétrica (rechupes) o agrietabilidad.

METALES DE ADICIÓN: tienen como finalidad el afino de grano (Ti-B-Al o Ti-Al), modificar las aleaciones para fundición (Na en aleaciones Al-Si) o aumentar la conductividad eléctrica (B-Al).

Los aleantes mayoritarios en la industria del aluminio son: Zn, Mg (mejora la resistencia), Cu (aumenta resistencia y dureza), Mn (disminuye la resistividad, controla la estructura de grano), Si, Fe (reduce el tamaño de grano en productos de extrusión pero reduce el valor añadido de la aleación).

LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

Aleaciones típicas de aluminio:

Al-Zn-Mg y Al-Zn-Mg-Cu: <20% Zn, <2% Cu, <3%. Las aleaciones de zinc son más baratas que las de cobre a igualdad de propiedades mecánicas, pero menos resistentes a la corrosión y más pesadas.

Al-Cu y Al-Cu-Mg: Hasta 15% Cu, hasta 2% Mg. El cobre endurece el aluminio, por lo que estas aleaciones tienen buenas propiedades mecánicas, con buena maquinabilidad y mantienen la ligereza del aluminio. Buena resistencia al calor y menor resistencia a los agentes atmosféricos que el aluminio solo.

Al-Mg-Si y Al-Mg: Hasta 10% Mg, hasta 1.5% Si. Son más ligeras que el propio aluminio, con buenas propiedades mecánicas, se mecanizan con facilidad y tienen buena resistencia a la corrosión.

Al-Mn: El manganeso aumenta la dureza, la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

Al-Si y Al-Si-Cu: 5-20% Si. El silicio endurece al aluminio, aumenta su fluidez y resistencia a la corrosión. Bajo coeficiente de dilatación, elevada conductividad calorífica y eléctrica, difíciles de mecanizar.

METALURGIA SECUNDARIA DEL ALUMINIO

La metalurgia secundaria del aluminio o reciclaje del aluminio es el conjunto de procesos que permiten utilizar de nuevo el aluminio, el proceso se basa en refundir el metal, lo cual es mucho más barato ya que requiere cantidades de energía mucho menores que si se describiera el proceso entero nuevamente (Bayer + Hall-Hérault). Se requiere del orden de un 5% de la energía del proceso convencional, y se reducen significativamente las emisiones de dióxido de carbono.

Aeronaves, automóviles, bicicletas, botes, material de menaje, cables, etc., son típicamente reciclados. Habitualmente disponen de pinturas, lacados, recubrimientos, grasas, etc., que es necesario limpiar antes de introducir en el horno de refusión para evitar problemas.



MEDIO AMBIENTE EN LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO

MINERÍA DE LA BAUXITA:

Las minas de bauxita se localizan en zonas tropicales que “favorecen” las posteriores labores de restauración del terrenos. Como en cualquier explotación minera se deben: pulverizar frentes de arranque para evitar emisiones de polvo; captar, controlar y tratar las aguas; cubrir cintas de transporte para evitar emisiones de polvo; y en general controlar todas las fuentes de polvo.

PROCESO BAYER:

- Tratamiento de la bauxita: Se deben controlar las emisiones de polvo en la carga y descarga del mineral. La molienda se efectúa en húmedo.
- Digestión: Se aprovecha el vapor generado en la central térmica, que a su vez debe controlar las emisiones de gas y de partículas.
- Separación sólido-líquido: Los lodos rojos, se bombean y almacenan en el depósito de lodos, donde expulsan el agua que se vigila el pH y se eliminan las partículas con floculantes.
- Precipitación: El cáustico gastado se recircula a la etapa de molienda.
- Calcinación: Los gases procedentes del calcinador son depurados por medio de filtros, reteniéndose las partículas finas de alúmina (procesable para obtener alúminas especiales).
- Tratamiento del licor pobre: se extrae la parte orgánica. La torta obtenida se vende por contener metales valiosos.
- La alúmina se almacena en silos cerrados para evitar emisiones de polvo.

Las afecciones medioambientales del proceso Bayer se limitan a los lodos rojos, emisión de dióxido de carbono y azufre procedentes de la producción de vapor y de la calcinación de la alúmina.

MEDIO AMBIENTE EN LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO

PLANTA DE CARBÓN:

Aproximadamente 500 kg de carbono se requieren para producir una tonelada de aluminio, consumiéndose en el ánodo por oxidación electroquímica.

Las emisiones se reducen a polvo de la materia prima empleada en la fabricación de los ánodos y emisiones de hidrocarburos policíclicos aromáticos procedentes de la coquización de la brea, así como azufre.

SERIES DE ELECTRÓLISIS:

Las series con ánodos Söderberg emiten gases conteniendo hidrocarburos policíclicos aromáticos ya que la cocción se realiza in situ. Estos gases son difíciles de captar por la difícil captación de la cuba. Para evitar problemas a los trabajadores se ventilan las cámaras con captaciones secundarias desde arriba (generándose una depresión desde el techo para que los gases circulen hacia allí y puedan ser captados). La tecnología Sumimoto o de pasta seca permite reducir la cantidad de brea en el ánodo y reducir así la superficie humeante y las emisiones.

Las cubas de electrólisis emiten flúor, tanto en partículas como en forma de gas, hidrocarburos, monóxido de carbono y dióxidos de carbono que son captados antes de emitirlos a la atmósfera.

En las cubas Söderberg la captación se lleva a cabo mediante un canal periférico alrededor del ánodo que termina en los extremos en quemadores para la combustión del CO y los hidrocarburos, y luego dichos gases se llevan a un centro de lavado para captar las partículas más finas.

MEDIO AMBIENTE EN LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO

Las cubas precocidas permiten rendimientos de captación muy elevados, dado que el capotado es sencillo, y se puede captar el gas por depresión.

TRATAMIENTO DE LOS GASES CAPTADOS.

Se pueden tratar en vía húmeda (para el tratamiento de los gases captados en el techo de las naves de electrólisis, se basa en pulverizar con agua la corriente de gases obteniéndose un licor fluorado que o pasa a neutralización con cal viva para fijar el flúor con CaF_2 o se trata para obtener criolita recuperada) o en vía seca (se emplea en los gases del sistema de capotado y se basa en inyectar alúmina en la corriente de gas para fijar el flúor, requiriéndose de alúmina poco calcinada de gran superficie específica; esta alúmina fluorada se alimenta a las cubas, pero se encuentra impurificada en azufre y hierro).

RESIDUOS DE LA ELECTROLISIS.

Se obtiene carbonilla procedente de la oxidación selectiva del ánodo y que flotan en el electrolito con lo que se debe retirar para no estropear el baño. La retirada de carbonilla supone la retirada de electrolito que contiene productos fluorados. Por lo tanto, no se puede verter en la escombrera pues podría por lixiviación acabar en los cauces de agua. Se emplea flotación por espumas para recuperar la criolita. Se producen entre 2 y 15 kg de carbonilla por tonelada de aluminio.

El revestimiento de las cubas (carbonosa y ladrillos) cuando se demuelen éstas contienen flúor, cianuros y carburos. No se pueden verter en escombreras. Tratamientos de deposición o almacenamiento (en terrenos impermeables con control de efluentes, venta a centrales térmicas, industrias de cemento, siderúrgicas, etc., o combustión en lecho fluido) o tratamientos de recuperación (con vapor, húmedos por vía hidrometalúrgica, físicos, etc.). La forma habitual es quemar la parte carbonosa en centrales térmicas con captación de flúor y los ladrillos emplearlos como materia prima en la fabricación de cementos de especificaciones poco rigurosas.

MEDIO AMBIENTE EN LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO

FUNDICIÓN:

La última etapa es la fundición donde se obtienen los lingotes, placas, bandas, tochos de extrusión o alambrón. El impacto ambiental se limita a los gases de combustión generados en los hornos, los lubricantes utilizados en los equipos de proceso y las escorias de aluminio.

Las escorias de aluminio contienen óxido de aluminio y aluminio metal. Se procesan en hornos de sales para extraer el aluminio metal en forma de lingote, quedando un residuo de sales y alúmina que presenta problemas de recuperación y que debe ser vertido de modo controlado.