

Jesús Rodríguez León

ALUMINUM ALUMINIUM ALUMINIO

La transformación de alúmina en aluminio.
Conociendo la producción electrolítica
del aluminio



AULAMAGNA
PROYECTO CLAVE

ALUMINUM ALUMINIUM ALUMINIO

La transformación de alúmina en aluminio.

Conociendo la producción electrolítica del aluminio

Primera edición: 2021

ISBN: 9788418392924

ISBN eBook: 9788418392368

Depósito Legal: SE 387-2021

© del texto:

Jesús Rodríguez León

© de esta edición:

Editorial Aula Magna, 2021. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.

editorialaulamagna.com

info@editorialaulamagna.com

Impreso en España – Printed in Spain

Quedan prohibidos, dentro de los límites establecidos en la ley y bajo los apercibimientos legalmente previstos, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, ya sea electrónico o mecánico, el tratamiento informático, el alquiler o cualquier otra forma de cesión de la obra sin la autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. Diríjase a info@editorialaulamagna.com si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

*A la UNEXPO Vice Rectorado Puerto Ordaz
y a CVG-Venalum.*

*Agradecimiento a mi colega
la Ing. Jakelin Rodriguez Lira por todo su apoyo
desde nuestros inicios en el mundo
del Aluminio en el Simposio Aluminio 2000
hasta en la gestión de este proyecto*

Índice

Capítulo 1. El aluminio: marco histórico	15
1. El descubrimiento del nuevo metal	15
2. La obtención del nuevo metal	17
3. La producción industrial inicial	19
4. El proceso Hall-Héroult	22
5. Mejoras proceso Hall-Héroult (ánodo Söderberg)	30
6. Mejoras al proceso Hall-Héroult (ánodo precocido)	36
7. Cambios en química de baño y campo magnético	39
8. Alimentación puntual de alúmina	44
9. Las plantas de tratamiento de gases y el control computarizado de voltaje y alimentación de alúmina	48
10. Nuevos materiales para cátodos	53
11. Control de emisiones en las naves de celdas	59
12. Celdas de alto amperaje	60
Capítulo 2. La alúmina para la producción de aluminio	67
1. La alúmina en el proceso de electrolisis	68
2. La bauxita	69
3. Metalurgia extractiva de la bauxita	75
4. El proceso Bayer	78
5. El lodo rojo	80
6. Procesos alternativos de producción de Al_2O_3	92
7. Tipos de alúmina industrial	94

8. Especificaciones de la alúmina industrial	95
9. Solubilidad de la alúmina.	99
10. Formación de costra de alúmina	101
Capítulo 3. El baño electrolítico	103
1. La criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$)	103
2. Descripción diagrama de la criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$)	104
3. Disociación de la criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$).	105
4. Disociación criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) + alúmina (Al_2O_3).	107
5. Los aditivos	109
6. El baño electrolítico o electrolito.	110
7. Propiedades de los baños electrolíticos	112
8. El equilibrio del baño electrolítico.	118
9. Controles del baño y Consumo de AlF_3	120
10. El efecto anódico.	121
11. Supresión del efecto anódico:	124
Capítulo 4. Electricidad, electrodos y revestimientos	127
1. Electricidad	128
2. Energía eléctrica	130
3. Consumo de energía eléctrica	133
4. Los ánodos.	136
5. Materias primas de los ánodos.	139
6. Fabricación de los ánodos.	142
7. Requisitos de los ánodos.	152
8. Consumo de los ánodos	154
9. Los bloques catódicos	157
10. Requisitos que debe cumplir el cátodo	158
Capítulo 5. La electrolisis de la alúmina	161
1. Reacciones óxido-reducción.	161
2. Principios de la electrolisis.	163
3. Proceso Hall-Héroult.	166
4. Esquema de electrolisis de la alúmina.	168
5. Reacciones secundarias	172
6. Rendimiento Faraday o eficiencia de corriente.	174

7. Eficiencia de corriente en diseños nuevos	178
8. Distancia interpolar / ánodo-cátodo (DAC).	179
9. Densidad de corriente.	181
10. Equilibrio magneto-hidro-dinámico (MHD)	184
11. Métodos alternativos de producción	186
Capítulo 6. Termodinámica de la producción de aluminio	193
1. Principios básicos de termodinámica.	194
2. Trabajo (W) y calor (Q)	195
3. Leyes de la termodinámica.	196
4. Termodinámica en el proceso industrial.	201
5. Voltaje reversible.	204
6. Energía total introducida	206
7. Distribución de voltaje en una celda	207
8. Consideraciones energéticas.	211
9. Balance térmico.	212
10. Pérdidas de calor en la celda	215
Capítulo 7. La celda electrolítica industrial.	219
1. Estructura de una celda electrolítica	220
2. Conjunto de alimentación de alúmina	222
3. Campana (tapas + conducto de succión).	226
4. Computadora o panel de celda	229
5. Conductores o barras conductoras/colectoras.	230
6. Magneto-fluido-dinámica (MFD/MHD)	236
7. El cátodo y su revestimiento.	241
8. Intercambiadores de calor	248
9. Tamaño y amperaje de celda	249
10. Modelación para el diseño de celdas.	251
11. Tipos de celdas diseñadas.	256
Capítulo 8. Operación de celdas	271
1. Cambio de ánodos	272
2. Recubrimiento o banqueo de ánodos	278
3. Trasegado del metal producido	279
4. Subida de puente o barra de ánodos	283

5. Alimentación de alúmina	284
6. Volumen de baño-metal	285
7. Composición química de baño-metal	286
8. Distribución de corriente anódica	289
9. Chequeo y normalización de inestabilidad	291
10. Control de celdas nuevas	296
11. Depuración de gases	297
12. Eliminación de revestimiento (SPL).	299
Capítulo 9. <i>Hardware & software</i> de medición y control	301
1. Principios de los sistemas automatizados	302
2. Esquemas utilizados en el <i>software</i> de control	303
3. Control de voltaje	304
4. Control de alimentación de alúmina.	305
5. El control adaptativo.	306
6. Sistema de control <i>multitracking</i>	308
7. Control de alimentación de AlF_3	310
8. Sistemas de control de celdas.	314
9. Algoritmos de predicción de composición de baño	315
10. IA para predicción de inestabilidad.	316
Capítulo 10. Infraestructura de una reductora	319
1. La sala de celdas	319
2. La sala de rectificadores	320
3. La sala de suministro de ánodos	320
4. Planta de tratamiento de gases.	321
5. La sala de colada o fundición.	321
6. Almacén	321
7. Estación de recuperación de baño	322
8. La sala de reacondicionamiento catódico	322
9. Dispositivos de servicio	322
10. Mantenimiento	324
11. Laboratorio.	324
Bibliografía	325
Sobre el autor	341

Capítulo 1

El aluminio: marco histórico

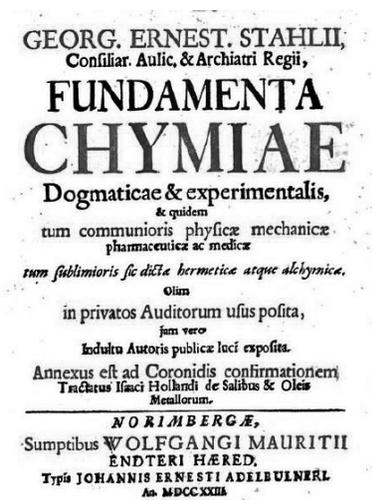
La plataforma para el descubrimiento del aluminio metálico está íntimamente relacionada a investigaciones realizadas a la «alumbre», conocida desde la antigüedad, y tiene registros desde que escribió Herodoto¹ sobre la misma, en el siglo v a.C., de todos sus usos. Fue su utilización como tinte la que le permitió su comercialización en forma internacional; la alumbre es una sal mineral cristalizada a manera de roca, compuesta generalmente por sulfato de aluminio y potasio (alunita); aluminio y amonio o una mezcla de ambos.

1. El descubrimiento del nuevo metal

La alunita de formula química $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ fue usada por el químico alemán Georg Stahl² en 1683 para obtener alúmina hidratada, esto lo logró añadiendo álcali (NaOH) a una solución acuosa de dicha alumbre para descomponerla y lograr precipitar el hidrato, su publicación *Fundamenta Chymiae* describe su proceso de obtención de la base de la alumbre, identificando que era una especie de cal o tiza.

Basado en los estudios de Stahl, uno de sus alumnos, el químico alemán Johann H. Pott³, demostró que el precipitado obtenido

cuando se vierte un álcali en una solución de alumbre es diferente de la cal y la tiza, sus conclusiones las publicó en el libro: "Investigaciones químicas que se ocupan principalmente de la Lithogeoognosia", en 1746, el conjunto de aportes realizados por diferentes científicos permitieron que el químico alemán Andreas Maggref⁴ en 1754 lograra demostrar que el componente de la alumbre era un material alcalino, además de ello, logró compararla con todos los elementos y compuestos conocidos de la época².



Portada del libro *Fundamenta Chymiae* de Georg Stahl
 Fuente: García U. Oviedo²

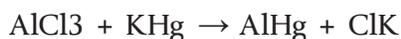
En 1761 el químico francés Louis-Bernard Guyton de Morveau⁵ creó un método racional de nomenclatura química, en su obra; *Methodé de nomenclature chimique*, publicada en 1787, en donde quedó registrada la tierra de la alumbre con el nombre de alúmina, seguidamente, en 1789, el químico francés, Antoine Lavoisier³, descubrió la existencia del oxígeno y los óxidos, anunciando la existencia de un metal dentro de la alúmina, pero que su afinidad era tan fuerte que no existía ningún agente reductor conocido para superarlo.

2. La obtención del nuevo metal

Los avances obtenidos en 1800 por William Nicholson², quien descubrió la corriente continua (CC) y construyó la pila de Volta, se convirtieron en una base sólida para que los científicos fueran capaces de utilizar la electricidad para descomponer compuestos químicos en sus elementos por medio de la electrolisis con corriente continua, fue combinando los estudios de Lavoisier y Nicholson, que el científico Británico Humphry Davy³, en 1802, usó como método termo-electro-químico para comprobar que la alúmina era un óxido con base metálica al aislar dicho metal, al que denominó *aluminium*⁶ en la publicación de su informe en 1808, siendo el primero en vislumbrar el metal que por ortografía otros científicos llamaron *aluminum*⁷ y más tarde *aluminium*² en 1810.

En 1815 el químico sueco Jons Berzelius⁸ propuso la utilización de símbolos químicos en remplazo de los símbolos alquímicos y los utilizados por Dalton en 1808 para explicar su teoría atómica, asignando Al al metal aluminio vislumbrado por Davy, también estableció que la formula química de la alúmina era AlO_3 , la cual fue corregida por el químico alemán Eilhard Mitscherlich¹ en 1821, esta corrección, más la publicación del químico alemán Johann W. Döbereiner en 1817 donde mostraba una relación entre la masa atómica de ciertos elementos y sus propiedades, permitió, por un lado, que Berzelius determinara el peso atómico correcto del aluminio (27), y por el otro, que el geólogo francés Pierre Berthier en Les Baux - Francia identificara que la bauxita era una mena del aluminio, pudiendo obtenerse una mayor cantidad de alúmina en comparación con la proporción encontrada en el alumbre.

Las investigaciones de Davy fueron retomadas en 1825 por el físico Danés Hans Christian Oersted⁹, quien consiguió obtener una pequeña cantidad de aluminio por la acción de la amalgama de potasio sobre el cloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$) y destilando el mercurio del producto, identificando que el nuevo metal tiene el color y el brillo del estaño:



Los trabajos Oersted los presentó en la Academia de Ciencias de Copenhague; con ello logró abrir un campo para que en 1827 el químico alemán Friedric Wohler¹⁰, calentando una mezcla de potasio (K) metálico con cloruro de aluminio anhidro (AlCl_3), obtuviera polvo gris de aluminio, la pequeña cantidad obtenida y la forma física, hicieron imposible establecer las propiedades del metal.



A pesar de que el físico - químico británico Michael Faraday publicó las relaciones cuantitativas de la electrolisis basado en sus investigaciones electroquímicas en 1834; Wohler¹¹, dados los recursos que tenía disponibles, insistió con el aislamiento, finalmente, en 1845, cambió su metodología, pasando el vapor de cloruro de aluminio anhidro (AlCl_3), sobre potasio fundido, obteniendo glóbulos de 10mg metal, suficientemente puros como para determinar la densidad (2700 kg/m^3), maleabilidad, ductilidad y punto de fusión (660°C). En los siguientes 10 años Wohler no pudo obtener una cantidad suficiente de aluminio, por lo que el metal nuevo y poco común alcanzó un costo que excedía el del oro.

Frankland comenzó sus investigaciones sobre el enlace químico, y llegó a la conclusión de que un átomo de un elemento químico únicamente se podía combinar con un número determinado de átomos de otros elementos; en 1852, anunció la teoría de la valencia química. Los átomos de cada sustancia elemental tienen una capacidad de saturación determinada, de manera que solo pueden combinar con un cierto número limitado de los átomos de otros elementos. La teoría de la valencia ha dominado el desarrollo posterior de la Química, **para el aluminio la capa de valencia está poblada por tres electrones**, por lo que su estado normal de oxidación es III. Esto hace que reaccione con el oxígeno de la atmós-

fera formando con rapidez una fina capa gris mate de Al_2O_3 , que recubre el material, aislándolo de posteriores corrosiones. Los 13 protones que forman el núcleo están rodeados de 13 electrones.



Friedric Wohler

Fuente: Enciclopedia británica⁶⁸

3. La producción industrial inicial

Partiendo de los resultados de Wohler y utilizando sodio (Na) como reductor en lugar del potasio (K), Henri Saint Claire Deville¹² logró producir 1 kg de aluminio con 3 kg de sodio en comparación con 5.5 kg que se requería de potasio, luego, junto a Paul Morin y los hermanos Rousseau en el año 1854, establecieron una planta inicialmente el Javel-Francia, donde usaron un procedimiento para descomponer el cloruro de sodio de aluminio (NaAlCl_4) con sodio (Na), el cual es menos higroscópico y volátil que el AlCl_3 , con este desarrollo Deville¹³ logró incrementar de 92 % a 96 % la pureza, siendo el hierro (Fe) y el silicio (Si) las principales impurezas, luego disminuyó los costos de producción

en más de 30 %, su producción fue de 2 kg/día. Para esos tiempos Bunsen le propone a Deville utilizar las teorías de Faraday e intentaron electrolizar varias mezclas de sal basadas en criolita, pero el uso de baterías como fuentes de energía eléctrica era demasiado costoso para permitir la explotación industrial del proceso de electrólisis en ese momento.



Obra: Henri Sainte-Claire Deville (1818-81) Lecturing (1890)
Fuente: Léon Lhermitte (1889)⁶⁹

En el año 1855 el químico francés Louis Le Chatelier descubrió un método para producir alúmina a partir de la bauxita, que consistía en mezclarla con carbonato sódico y someter la mezcla a calcinación en un horno a 1000°C donde se obtenía aluminato sódico, que luego se lixiviaba a 80°C dando una solución que una vez saturada, se precipitaba con el CO₂ procedente del horno, ese mismo año, Percy y Dick en Inglaterra proponían para la producción de aluminio el uso del hexafluoralúminato de sodio o criolita (Na₃AlF₆), lo que siguió Rose en Alemania para desarrollar un método donde hacia reaccionar la criolita con sodio.

El uso de la bauxita todavía no había sido visualizada por Deville quien para 1856 se había mudado de Javel a Rouen, donde había logrado reducir los costos en un 30 %, luego cambió la fabricación a unas instalaciones en Glaciere y, finalmente, en 1857, la planta se mudó a Nanterre, ahí utilizó fluoruro de calcio como fundente, logrando producir 50 kg/día de aluminio, con 97 % de pureza, se cambia nuevamente la planta a Salindres en 1859 y se usó bauxita por primera vez para la preparación de tetracloroaluminato de sodio (NaAlCl_4), lo que ayudó a disminuir el precio nuevamente en 60 %. La producción de Deville¹⁴ alcanzó 1 tn/año en 1860.

El proceso de Deville se internacionalizó cuando fue llevado a Gran Bretaña por Isaac Lowthian¹⁵, quien inició la producción de aluminio en 1860; y en la siguiente década, la Revolución Industrial aceleró muchos procesos, para 1870, cuando la producción de aluminio alcanzó 1.8 Tn/año, Zenobe Gramme ideó los primeros generadores de electricidad a gran escala basado en los avances de los estudios del dinamo iniciados por Faraday que fueron seguidos por Pixxi y Pacinotti; al igual que nacía la primera planta central de energía eléctrica en Francia, esto permitió reducir los costos energéticos, lo cual sería la base para el incremento de la producción de aluminio que estaba limitada solo por el mercado limitado del metal, que paso de 1.8 en 1872 a 2 toneladas anuales en 1878.

Las mejoras realizadas por el ingeniero Hamilton Castner¹⁸ hicieron posible en 1885 una mayor y más económica producción de sodio metálico (Na) y tetracloroaluminato de sodio (NaAlCl_4), lo cual, al sumarse a los avances en el dinamo, había permitido una nueva reducción del 50 % del precio del aluminio, en 1882 el ingeniero británico James F. Webster¹⁵ inició la producción industrial de un aluminio mucho más puro; eran los inicios de la búsqueda de un nuevo proceso, en esa carrera los científicos retomaron los trabajos no culminados por Deville que no contó con suficiente energía, en 1883, Charles S. Bradley presentó una solici-

tud de patente con la idea de fundir minerales por arco eléctrico y luego pasar corriente a través del mineral para descomponerlo y mantenerlo en estado fundido, ideas que fueron la base para los trabajos de Frank Fanning en EE.UU., quien había conocido a Friedrich Wöhler en Alemania; ya para 1884 con la incorporación del método Deville en la producción estadounidense, iniciada por el arquitecto William Frishmuth¹⁶, la producción de aluminio primario alcanzó 3,6 Tn anuales.

En 1885 en Sergiev Posad, el industrial ruso Novoveisky fundó la primera productora de aluminio en Rusia, con el método de Deville; justo cuando la industria del aluminio alemana en Hemelingen-Bremen logró producir con costos inferiores a los de Deville, obligándolo a cerrar la fábrica de Salindres, todos los avances fueron obtenidos en la Revolución Industrial, Frank Fanning⁷¹ fue profesor de Charles Martin Hall, por otro lado, Henry Le Chatelier que fue un gran colaborador de Deville, fue profesor de Paul-Louis Toussaint Héroult, ambos alumnos en forma independiente fueron quienes en 1886 desarrollaron el proceso de electrolisis de alúmina en criolita (Na_3AlF_6) fundida.

4. El proceso Hall-Héroult

El enfoque de Héroult para lograr su descubrimiento fue altamente empírico; después de varios intentos de reducir el punto de fusión de la criolita, que usaba como electrolito, agregando tetracloroaluminio sódico (NaAlCl_4), confirmó que una electrólisis es exitosa cuando se agrega alúmina en aquella solución; por el contrario, Hall mantuvo la alúmina como materia prima para hacer electrolisis y obtener el aluminio, usando diversos solventes; el problema era encontrar un electrolito adecuado debido a su alto punto de fusión; su enfoque consistió en probar en forma sistemática diferentes sales para este propósito, hasta que experimentó con criolita exitosamente.



Paul-Louis-Toussaint Héroult
(1863-1914).

Patent: April, 1886

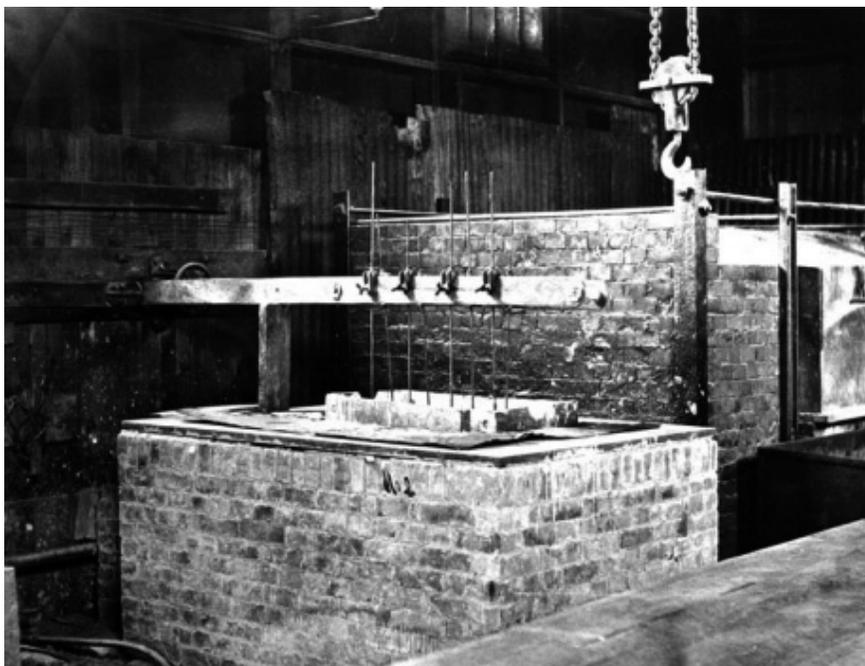


Charles Martin Hall
(1863-1914).

Patent: July, 1886

Fuente: Hall-Héroult Centennial. First Century of
Aluminum Process Technology 1886-1986⁷⁰

En 1887 Martin Kiliani presentó a Héroult su idea de adicionar sustancias químicas en el baño electrolítico además de alúmina y criolita (es decir, diferentes fluoruros para reducir el punto de fusión), lo cual se utilizó en la primera celda construida a nivel industrial, esta trabajó bajo una tensión de 60 V, con 6 kA, para 1888, que se constituyó la sociedad electro - metalúrgica francesa, mientras que Hall, para 1888, en conjunto al industrial Alfred Hunt, fundó la empresa Pittsburgh Reduction Company, que funcionaba en forma experimental.²⁸ Héroult estableció una empresa junto con Gustave Naville y Peter Huber llamada Aluminium Industrie Aktien Gesellschaft (AIAG) en Zúrich, Suiza.



Celda electrolítica de la Pittsburgh Reduction Company's 1888
© John Heinz History Center. Fuente: Maurice⁷¹

En 1889 entra en servicio la fábrica de Froges en Francia con 4 celdas de intensidad 1,5 kA, densidad de corriente de 4A/cm² y consumo de energía de 90 kWh/kg, a finales de año, Froges realizó una ampliación con 6 celdas de cátodo giratorio para suprimir los efectos anódicos, en estas la intensidad alcanzaba 4 kA, el voltaje 10V, la densidad de corriente 6.4 A/cm² y el consumo de energía en el orden de 45 kWh/kgAl, esta produjo aluminio de 90 % de pureza, pero la rotación del cátodo causaba fallas debido al contacto entre líquidos.