

Boro Como Inhibidor De La Oxidación Por Aire De Ánodos De Carbón En Celdas De Reducción Electrolíticas. Boron Like Inhibitor Of The Oxidation For Air Of Anodes Of Coal In Electrolytic Cells Of Reduction.

Tosta, Rafael

CVG Alcasa, Puerto Ordaz, Venezuela, rafael.tosta@alcasa.com.ve

Inzunza, Evelyn

CVG Alcasa, Puerto Ordaz, Venezuela, evelyn.inzunza@alcasa.com.ve

Bautista, Karen

UNEXPO Vicerrectorado de Puerto Ordaz, Venezuela, karen_bau23@yahoo.com

Resumen

En una planta de producción de aluminio, el promedio de consumo neto de carbón es mayor de 500KgC/tAl, aún cuando los ánodos son protegidos con un rociado de aluminio líquido, por lo que una cantidad de carbón se pierde a causa de oxidación por aire; en este aspecto el boro al reaccionar con el oxígeno forma una capa que pasiva la superficie carbonosa debido a los múltiples enlaces B-O y previene que la reacción continúe y que se den con mayor espontaneidad que los C-O, debido a un cambio de entropía que existe por la estructura amorfa del B₂O₃. Se realizó una prueba a escala laboratorio y a escala industrial realizando un impregnado selectivo del ánodo no envarillado en 250L. de solución de H₃BO₃ a una temperatura de 80±5°C por 1½ horas, para luego seguir su recorrido hasta la celda en estudio, donde se evaluaron todos los parámetros del proceso además de pesos y dimensiones de ánodos y cabos. Los resultados indicaron un aumento en la altura y peso de cabo, obteniendo una disminución del consumo neto de carbón, se evidencio que el tratamiento no afecto los parámetros de celdas.

Palabras Claves: inhibidor, boro, impregnado, consumo neto de carbón, cabos.

Introducción

En toda planta productora de aluminio, la producción es el resultado de la reducción de la alumina a aluminio metálico por medio electrolítico (Thonstad, 1964) y en el cual participan tanto ánodos de carbón como polo positivo y cátodos de carbón como polo negativo, una celda tipo se presenta en la figura 1. En la actualidad el consumo neto de carbón, proveniente del ánodo, está en un promedio de 500 KgC/tAl, lo que quiere decir que una gran cantidad de carbón se consume por las reacciones de oxidación con el aire y el CO₂, ya que el consumo teórico debería ser de 334 KgC/tAl. Aún cuando los ánodos se protegen por termorociado con aluminio, éste consumo en exceso ha llevado a la necesidad

de idear una forma de protección alternativa que permita no solo proteger el ánodo sino mantener y mejorar los parámetros de control de las celdas (Bautista, 2003)

En la protección de ánodos de carbón, son algo conocidas las bondades del boro en la protección contra la oxidación y aunque pudiera existir la contaminación en celdas por parte del boro, el impregnado selectivo de los ánodos de carbón reducirá al mínimo la presencia de boro en el metal. El uso de un modificador de la estructura reducirá aún más las proporciones de boro sin reducir la resistencia a la oxidación (Allardice et al., 1970). En recientes publicaciones se ha estudiado el efecto combinado del boro y el fósforo en la inhibición de la oxidación de diferentes materiales carbonosos por medio del dopaje tratando o activando la superficie del grafito con ácido nítrico; en la mayoría la hipótesis se basó en que el fósforo puede bloquear sitios en virtud de la formación de enlaces C-P-O o C-O-P en los bordes del grafito (Lee et al., 2003), mientras que el boro puede alterar la reactividad química de los sitios activos remanentes por medio de la reducción de su densidad electrónica (Mckee, 1987).

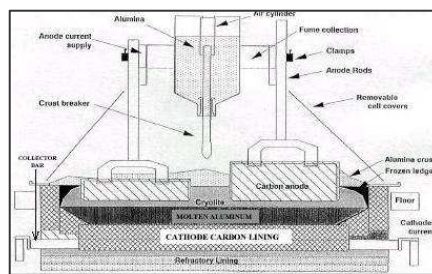


Figura 1. Esquema de una celda electrolítica de producción de aluminio [1].

En el siguiente trabajo se presenta una alternativa en la protección de ánodos contra la oxidación, la metodología de impregnado y resultados de pruebas en planta con ánodos protegidos con boro.

Parte Experimental

Para el desarrollo de la parte experimental se seleccionó una celda en la línea de celdas I de C.V.G. Alcasa por ser una celda crítica, es decir, la más expuesta a corrientes de aire, lo que significaba que si se lograba disminuir el consumo de carbón debido a oxidación por aire en dicha celda se aseguraba que en el resto de las celdas también ocurriría.

Para observar la característica de los cabos (ánodos reutilizados) y el cálculo de consumo neto de carbón se determinó como población mínima 17 ánodos rociados con aluminio y 17 ánodos impregnados.

Instrumentos y Materiales.

En la realización de esta investigación se utilizaron los siguientes instrumentos y materiales:

- Equipos de: Conductividad Térmica RDC-143.
- Permeabilidad al aire RDC-145.
- Reactividad al CO₂ RDC-146.
- Reactividad al aire RDC-151.
- Sistema de Impregnado.
- Balanza.
- Milivoltímetro.
- Instrumentos para medición de dimensiones.

- Ácido Bórico grado técnico.

Procedimiento Experimental

Extracción de Muestras y Ensayos.

Se tomaron muestras de ánodos al azar y se prepararon para los ensayos de las propiedades fisicoquímicas.

Las muestras fueron extraídas del ánodo por medio de una probeteadora en planta de carbón, de allí fueron llevados al laboratorio envueltos en papel con su respectiva identificación, luego la muestra fue cortada según las longitudes exigidas para cada ensayo.

Cada muestra o trozo de ánodo fue sometido a un ensayo específico para caracterizar sus propiedades, los ensayos que se realizan son: Densidad Aparente, Conductividad Térmica, Permeabilidad al Aire, Resistividad Eléctrica, Resistencia a la Flexión, Reactividad al Aire y Reactividad al CO₂, según el esquema de ensayos presentados en la figura 2.

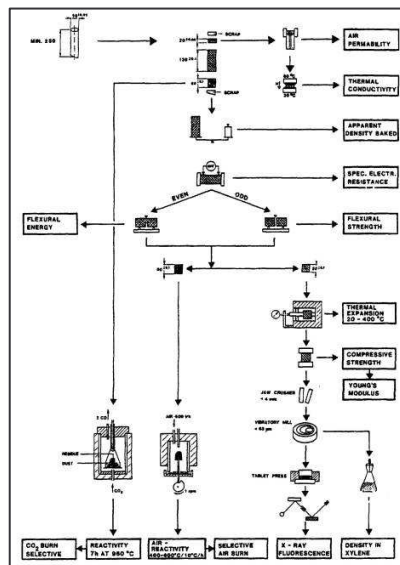


Figura 2. Esquema típico de ensayos a muestras de ánodos de carbón.(Anodes,R.D. Carbon)

Tratamiento inhibitor a escala piloto (probeta anódica).

En un vickers de 500ml se calentaron 200ml de agua hasta obtener una temperatura de 85°C, se adicionó H₃BO₃ y SiO₂ en forma de silicagel.

El soluto se disolvió con la ayuda de un agitador magnético, cuando todo se disolvió se introdujo la muestra anódica de 50mm de diámetro x 60mm de altura. Se dejó sumergida por 30 minutos y luego se introdujo en un horno a 200°C por 2 horas.

Ensayo de reactividad a probeta anódica.

Las muestras tratadas fueron expuestas al ensayo de reactividad al aire y se compararon con otras muestras expuestas a las mismas condiciones pero sin tratamiento, en la figura 3 se puede observar la diferencia entre ambas; es evidente que la probeta tratada no muestra signos de oxidación a diferencia de la no tratada.



Figura 3. Ensayo de reactividad el aire de muestras tratadas y no tratadas respectivamente.

Sistema de impregnado a Escala Industrial.

Para el impregnado fue necesario sumergir los ánodos en un tanque que contuviera la solución a la temperatura de trabajo, para ello fue necesaria la construcción de una formaleta donde se pudieran transportar y sumergir 2 ánodos a la vez. Por otro lado el tanque debía soportar la influencia directa de 1 quemador que le proporcionara el calor a la solución, es importante destacar que el tanque debía incluir una bomba que recirculara la solución para mantenerla agitada, un dispositivo que midiera la concentración de la solución y un sistema que le proporcionara vacío para que el tiempo de impregnado sea el óptimo, sin embargo por factores de tiempo solo se construyó el tanque sin los dispositivos anteriormente mencionados. En la figura 4 se muestra el Sistema de Impregnado.



Figura 4. Procedimiento de impregnado de ánodos a escala industrial

Prueba a escala industrial.

Se realizó un impregnado selectivo del ánodo, es decir solo se impregnó la mitad superior (expuesta a oxidación por aire), para ello fue necesario voltear los ánodos con la ayuda del montacargas. Una vez ubicados los ánodos se preparó la solución de H_3BO_3 y muy poco SiO_2 .

Se introdujeron al tanque aproximadamente 250 litros de agua la cual se calentó por medio del quemador hasta obtener una temperatura de $80\pm 5^\circ C$, para garantizar la disolución completa del H_3BO_3 a la concentración de trabajo, al alcanzar dicha temperatura se agregó el H_3BO_3 y aditivos, se esperó que se estabilizara la temperatura de la solución y se introdujo el conjunto ánodos-formaleta con la ayuda de la grúa.

Los ánodos permanecieron dentro de la solución una (1) hora y 30 minutos con agitación manual y control de la temperatura constante.

Al cumplirse el tiempo de impregnado los ánodos fueron retirados del tanque y de la formaleta, se volvieron a voltear y se sometieron a un proceso de secado por una (1) hora. A partir de allí siguieron su recorrido normal para ser envarillados y luego llevados a celda. En las Figuras 5, 6, 7 y 8 se muestra el proceso de impregnado.



Figura 5.- Sistema de impregnado compuesto por tanque y mechero.



Figura 6.- Posicionamiento de ánodos



Figura 7.- Colocación de los ánodos en el sistema de impregnación



Figura 8.- Secado de ánodos impregnados.

Evaluación de ánodos impregnados en celda.

Los ánodos una vez impregnados se introdujeron en la celda seleccionada de forma programada, durante el tiempo de observación se controlaron las variables operativas que de alguna manera influyen en el consumo del ánodo, dichas variables fueron: Temperatura de baño, distribución de voltaje anódico, amperaje de la línea, eficiencia de corriente, producción de la celda, nivel de baño y de metal, química de baño, pureza de metal, pesos y dimensiones de ánodos y cabos, además del control de una colocación eficiente del ánodo. La figura 9 muestra la celda seleccionada para el estudio.



Figura 9.- Celda seleccionada para el estudio

Resultados.

A continuación se presentan los resultados de los parámetros evaluados durante el proceso de electrólisis necesarios para la evaluación, control y determinación de la disminución de consumo de carbón a causa de las reacciones de oxidación por aire y para la determinación de consumo neto de carbón, esto tanto para ánodos rociados con aluminio como para ánodos impregnados con boro. Dichos parámetros fueron: pesos y dimensiones de ánodos y cabos, propiedades fisicoquímicas de los ánodos.

Tabla 1. Promedios de pesos y dimensiones de ánodos y cabos (ánodos ya fuera del proceso) envarillados rociados con aluminio.

#Anodo	Anodo				Cabo				Diferencia
	Peso Kg	Altura cm	Ancho cm	Longitud cm	Peso Kg	Altura cm	Ancho cm	Longitud cm	Peso Kg
Prom.	623±41,2	46±0,6	56±0,6	113±0,5	277±45,9	16±1,8	44±2,9	108±4,9	347±56,8

Tabla 2. Promedios de pesos y dimensiones de ánodos y cabos envarillados impregnados con Boro.

#Anodo	Anodo				Cabo				Diferencia
	Peso Kg	Altura cm	Ancho cm	Longitud cm	Peso cm	Altura cm	Ancho cm	Longitud cm	Peso Kg
Prom.	621±39,1	46±0,7	56±0,2	113±0,6	316±20,2	18±1,6	48±2,7	107±4,3	304±41,7

Tabla 3. Propiedades promedio fisicoquímicas de los ánodos.

Densidad Aparente g/cc	Resist. Elect. Esp. $\mu\Omega \cdot \mu$	Permea. al aire nPm	Conduct. Térmica W/m ² K	Resist. Flexio Mpa	Reactividad al CO ₂		
					Residuo %	Polvo %	Pérdida %
1,57	55,62	0,62	3,18	10,25	89,67	3,29	7,04

Tabla 4. Resultados de ensayo de reactividad al aire a escala piloto de la muestra anódica.

React. Aire (RA)		(Pr/Pm)*100	
Peso Muestra(Pm)	186,45	Peso Muestra(Pm)	187,98
Peso Residuo(Pr)	184,72	Peso Residuo(Pr)	186,9
Peso Polvo(Pp)	0,333	Peso Polvo(Pp)	0,235
RA	99,07	RA	99,43

Caracterización de Cabos (ánodos que ya cumplieron su tiempo de vida útil).

La caracterización de cabos se realizó de acuerdo a sus dimensiones, esto con la finalidad de mostrar de una manera más el tamaño del cabo resultante.

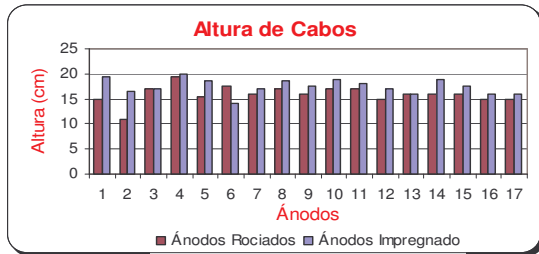


Figura 10. Medidas de altura de cabos.

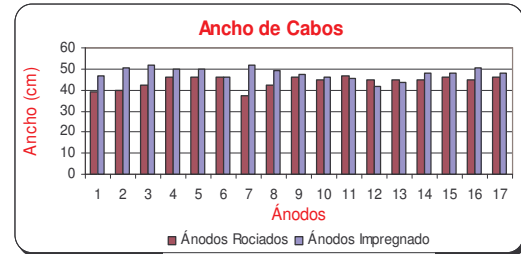


Figura 11. Medidas del ancho de los cabos.

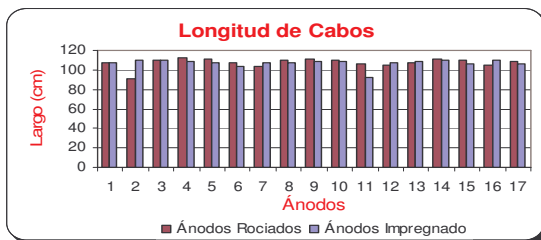


Figura 12. Medidas de longitud de cabos.

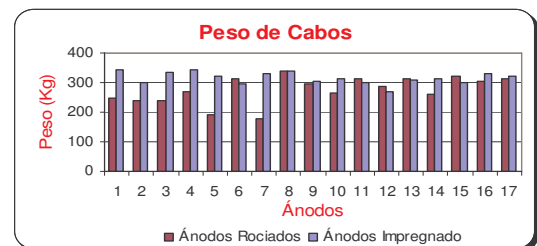


Figura 13. Pesos de los cabos.

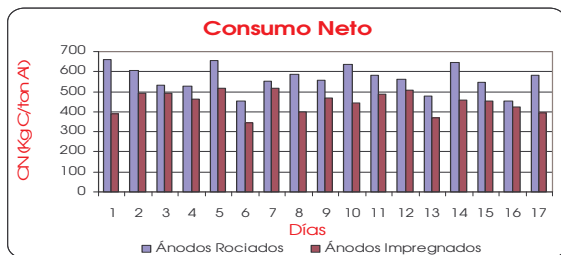


Figura 14. Consumo de carbón durante la experiencia.

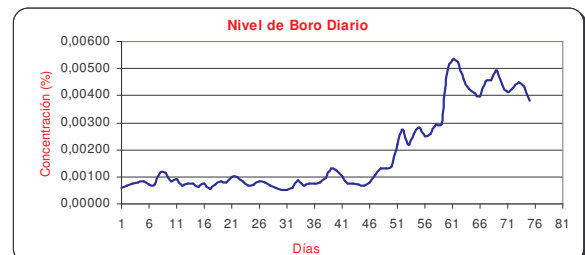


Figura 15. Concentración de boro en el baño.

Discusión de Resultados

Es importante destacar de la tabla 1 y 2 que la desviación estándar de los promedios para los pesos es alta y eso puede atribuirse a: a) variaciones en el peso de las varillas, b) la presencia de algún material en la balanza de peso y c) a que no siempre se pesó en la misma balanza por razones ajenas aunque esta última situación no pasó con frecuencia.

Haciendo una comparación entre los resultados de la tabla 1 y 2 se puede apreciar los 2 puntos claves de este proyecto que son la altura y la diferencia de peso de los cabos, en cuanto a altura se obtuvo un valor de $16 \pm 1,8$ cm para cabos de ánodos rociados con aluminio, contra una altura de $18 \pm 1,6$ cm para cabos de ánodos impregnados con boro, lo que indica un aumento en la altura del cabo impregnado de alrededor de 2 cm que pudiera traducirse en un alargamiento del tiempo de vida útil del ánodo.

Por otro lado la diferencia de pesos obtenida fue de $347 \pm 56,8 \text{Kg}$ para cabos de ánodos rociados con aluminio, contra $304 \pm 41,7 \text{Kg}$ para cabos de ánodos impregnados con boro, aún cuando parece contradictorio una disminución en la diferencia de pesos se traduce en un cabo de mayor peso lo que se relaciona con el aumento de altura, todo esto para cabos de ánodos impregnados con boro.

Todo lo anterior conduce a una disminución en el consumo de carbón debido a la inhibición de las reacciones de oxidación por aire.

Caracterización De Cabos.

Durante el periodo de prueba los cabos obtenidos fueron medidos en sus tres dimensiones, tablas 1 y 2. En las figuras 10, 11 y 12 es posible observar de forma más clara la diferencia entre los cabos rociados con aluminio y los impregnados con boro.

La altura de los cabos es el parámetro de longitud más importante a la hora de evaluar la eficiencia del impregnado con boro ya que este pudiese ser un factor determinante para alargar o no el periodo de vida útil del ánodo. De la figura 10 se puede apreciar la diferencia en altura de cabos rociados con aluminio y cabos impregnados con boro, como promedio existe una diferencia de 2 cm menos para cabos rociados. Ver tabla 1 y 2. con este valor, aún cuando son pocos los cabos de prueba se puede al menos tener una referencia de que el boro si es un buen inhibidor de la oxidación por aire y que, tomando en consideración la posibilidad de una prueba posterior con una población con mayor cantidad de cabos, se pudiera alargar la vida útil de ánodo al menos un día más.

Es también apreciable según la figura 11 la diferencia en cuanto al ancho entre cabo rociados e impregnados, donde el promedio es de 44cm para ánodos rociados y de 48cm para ánodos impregnados, es posible que exista alguna protección contra el CO_2 ya que éste es el gas que afecta en su mayoría las paredes laterales del ánodo y siendo que el boro se caracteriza, en este caso, por su efecto bloqueador del oxígeno puede darse el caso que se bloquee parte del CO_2 .

En cuanto a la longitud de los cabos la figura 12 muestra que no hubo mucho cambio, esto posiblemente se deba a que el espacio entre ánodo y ánodo es muy reducido y que en esa zona es más difícil el acceso de oxígeno.

El peso de los cabos también es un parámetro importante a la hora de caracterizar cabos ya que este valor permite calcular el consumo neto de carbón el cual es un factor de control de suma importante en el proceso de obtención de aluminio, como se ve en la figura 13.

Por medio de la fórmula (*Anodes, RD Carbon*)

$$CN = \frac{N(Pa - Pc)}{P * EC * A * Tv} * 1000 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

CN: Consumo neto de carbón.

N: Número de ánodos en la celda.

Pa: Peso del ánodo.

Pc: Peso del cabo.

P: Producción teórica

EC: Eficiencia de corriente.

A: Amperaje

Tv: Tiempo de vida útil.

se obtiene el valor de consumo neto en función de la diferencia de pesos entre ánodo y cabo, de la eficiencia de corriente, del amperaje y el tiempo de vida útil de ánodo. Al haber una diferencia en peso de los ánodos impregnados con respecto a los ánodos rociados, es lógico que haya una diferencia en el consumo neto de carbón, esta pudiera ser la consecuencia más importante de la protección de ánodos por medio del impregnado con boro. Ver figura 13 y 14.

Con las población estudiada se obtuvo un promedio de consumo neto de carbón de $560,16 \pm 53,52$ Kg C/tAl para ánodos rociados y $448,58 \pm 60,48$ Kg C/tAl para ánodos impregnado lo implica una diferencia de 111,58 Kg C/tAl.

Es notorio que las desviaciones estándar en el consumo neto de carbón son grandes, a pesar de que todas las pruebas fueron desarrolladas bajo las mismas condiciones cuidadosamente controladas, la discrepancia de los resultados puede ser debido a variaciones en la calidad del ánodo o variaciones en el desarrollo de la microestructura después del impregnado.

Aunque la cantidad de ánodos en estudio no es la suficiente como para asegurar una reducción en el consumo neto, se sabe que hay un efecto beneficioso en el uso de boro como inhibidor, de allí la importancia de continuar la investigación con un mayor número de ánodos.

Por otro lado, los niveles de boro adicionados a la celda, por medio del ánodo, no representan un peligro para las aleaciones ya que el boro es utilizado como refinador de grano y para mejorar la conductividad por precipitación de V, Ti, Cr y Mo, el boro puede ser usado como refinador de grano solo a niveles de 0,005% - 0,1%, sin embargo es más efectivo cuando es combinado con un exceso de Ti. En la figura 15 se muestra el control diario de la concentración de boro, es evidente que apenas se llega al mínimo del rango aceptable.

Conclusiones

El proceso de impregnación de ánodos de carbón con una solución sobresaturada de ácido bórico es un tratamiento efectivo para inhibir las reacciones de oxidación por aire que ocurren en la parte superior del ánodo.

El boro al reaccionar con oxígeno para formar óxido de boro (B_2O_3), pasiva la superficie del carbón y previene que la reacción continúe. La entalpía del enlace entre boro y oxígeno es entre 560 a 790 kJ/mol y el carácter inhibitorio del boro se debe a su estructura tridimensional que hace bastante ventajosa la formación de múltiples enlaces entre boro y oxígeno.

Los ánodos impregnados con boro manifestaron el mismo comportamiento en celdas que los ánodos rociados con la diferencia de la que en la parte superior de los cabos de ánodos impregnados se observó una mejor forma; por otro lado los efectos secundarios en cuanto a la contaminación del metal con boro no son de importancia ya que con el tratamiento selectivo, es decir, tratando solo la parte superior del ánodo, los niveles de boro alcanzados por el metal no superan el mínimo de especificación para las aleaciones comerciales.

La protección con boro puede reducir el consumo neto de carbón a un valor promedio de 450Kg C/tAl, pero hay que realizar más estudios al respecto.

Referencias Bibliográficas

- Allardice y Walker. "The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxygen reaction". Carbon 1970 Volume 8. Issue 3. Pag. 375-385.
- Bautista K. Tesis para obtención del grado de Ingeniero, 2003.
- Lee y Radovic. "Oxidation inhibition of phosphorus and boron in different carbon fabrics". Carbon 2003. Volume 41. Pag. 1987-1997.
- McKee, D. W. "Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites". Carbon 1987. Volume 25. Issue 4. Pag. 551-557
- R&D Carbon, "Anodes for The Aluminum Industry", 1995.
- Thonstad. Journal of Electrochemical Society 1964. Volume 111. Pag. 959.