

Mecanismos de Formación de Carboncillo en Celdas de Reducción Electrolíticas para la Producción de Aluminio

R. Tosta¹, E. Inzunza¹,
¹CVG Alcasa, Puerto Ordaz, Venezuela
Evelyn.inzunza@alcasa.com.ve
Rafael.tosta@alcasa.com.ve

La presencia de carboncillo en una celda electrolítica de reducción de aluminio es un signo visual de un mal consumo anódico. Los ánodos en las celdas de reducción son consumidos por procesos electroquímicos, químicos y mecánicos. El mayor consumo anódico es originado por el proceso electrolítico a través de las siguientes reacciones:

$Al_2O_3 + 3/2 C = 3/2 CO_2 + 2 Al$ (1); $Al_2O_3 + 3 C = 3 CO + Al$ (2). Si el dióxido de carbono es el producto gaseoso primario de la electrólisis el proceso se rige por la ecuación (1), el consumo teórico de carbón a 100% de eficiencia de corriente es 334 KgC/t Al, el consumo actual de carbón durante electrólisis de aluminio anda alrededor de 420-550 KgC/t Al, el consumo en exceso es debido a los procesos anteriormente mencionados. El consumo anódico disminuye con un incremento calculado de la densidad de corriente debido a la reducción del área de superficie reactiva. Entre 4 y 17% del volumen del ánodo es consumido a través de oxidación por aire mediante las siguientes reacciones: $C + O_2 = CO_2$ (3); $2C + O_2 = 2CO$ (4); Estas reacciones ocurren en las partes expuestas al aire en los ánodos precocidos (lados y topes). El segundo proceso de consumo anódico es una reacción química de oxidación del material carbonoso por CO_2 , esta reacción ocurre en los poros del ánodo. $C + CO_2 = CO$ (5). La velocidad de reacción para la misma se incrementa exponencialmente con la temperatura. Como la brea tiende a ser la fase más reactiva del compuesto carbonoso (ánodo), un proceso de oxidación selectiva erosiona el material y causa que partículas carbonosas se desprendan de la matriz y pasen al baño electrolítico.

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE CARBONCILLO

La presencia de carboncillo en una celda electrolítica de reducción de aluminio es un signo visual de un mal consumo anódico, la figura 1 muestra un esquema de una celda electrolítica.

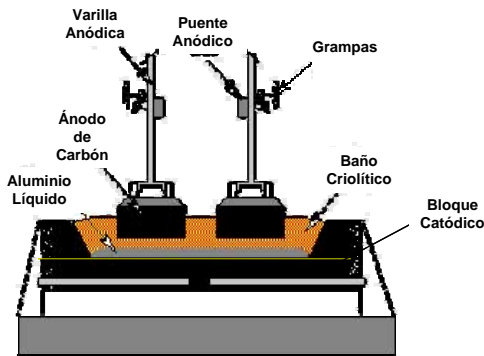
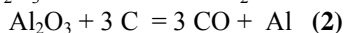
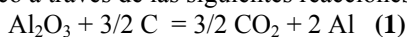


Figura 1: Esquema típico de una celda de reducción electrolítica para la producción de aluminio

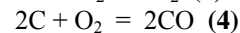
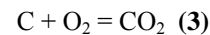
Los ánodos en las celdas de reducción son consumidos por procesos electroquímicos, químicos y mecánicos. El mayor consumo anódico es originado por el proceso electrolítico a través de las siguientes reacciones:



Si el dióxido de carbono es el producto gaseoso primario de la electrólisis el proceso se rige por la ecuación (1), el consumo teórico de carbón a 100% de eficiencia de corriente es 334 KgC/t Al, el consumo actual de carbón

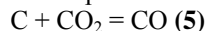
durante electrólisis de aluminio anda alrededor de 420-550 KgC/t Al, el consumo en exceso es debido a los procesos anteriormente mencionados. El consumo anódico disminuye con un incremento calculado de la densidad de corriente debido a la reducción del área de superficie reactiva.

Entre 4 y 17% del volumen del ánodo es consumido a través de oxidación por aire mediante las siguientes reacciones:



Estas reacciones ocurren en las partes expuestas al aire en los ánodos precocidos (lados y topes). Pequeñas concentraciones de alcalis o impurezas de metales de transición en los materiales carbonosos catalizan la oxidación anódica y contribuyen a un incremento en el consumo anódico, dependiendo de la forma química y distribución del elemento catalítico. Aún cuando los ánodos se protegen por termorociado, 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. En la protección de ánodos de carbón son algo conocidas las bondades del boro en la protección contra la oxidación por aire 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.

El segundo proceso de consumo anódico es una reacción química de oxidación del material carbonoso por CO_2 , esta reacción ocurre en los poros del ánodo.



La velocidad de reacción para la misma se incrementa exponencialmente con la temperatura. Estudios han demostrado que esta área de superficie reactiva esta relacionada con las propiedades de la brea aglutinante y la temperatura de cocción del ánodo. Como la brea tiende a ser la fase más reactiva del compuesto carbonoso (ánodo), un proceso de oxidación selectiva erosiona el material y causa que partículas carbonosas se desprendan de la matriz y pasen al baño electrolítico. La transferencia de partículas carbonosas al baño es facilitada por un fenómeno de convección en el electrolito (abrasión mecánica). La convección es causada por el continuo desprendimiento de productos de gases anódicos, gradientes térmicos y movimientos del lecho metálico por efecto del campo magnético, la figura 2 muestra como se presenta el carboncillo en una celda electrolítica .



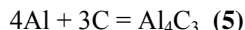
Figura 2: Presencia de carboncillo sobre la superficie del baño electrolítico.

La convección también contribuye al transporte vertical de partículas en la celda y puede causar un enriquecimiento local de partículas bajo los ánodos, lo que resulta en un desgaste anormal de la superficie anódica.

Las partículas de carbón en las celdas son polarizadas y el carboncillo puede actuar como un aislante eléctrico causando un incremento en la resistencia del baño electrolítico. El efecto de un incremento en la resistencia de la celda es una subida en la temperatura del electrolito y en el ánodo. El consumo anódico se incrementa debido a un aumento en las reactividades tanto al CO_2 como al aire generando mayor cantidad de carboncillo, creándose un círculo vicioso el cual se suele incrementar con problemas operacionales, de allí la importancia de usar ánodos los cuales presenten reactividades al CO_2 y al aire lo más homogéneas posibles.

Estas son unas posibles reacciones que generan carboncillo en el electrolito.

A altas temperaturas el aluminio y el carbono pueden reaccionar para formar carburo de aluminio.



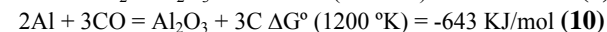
Esta reacción es termodinámicamente favorable a la temperatura normal de operación de la celda. La criolita fundida disuelve la alumina y moja tanto el metal como al ánodo de material carbonoso, de esta forma el carburo de aluminio puede rápidamente ser formado y disuelto en las interfases (aluminio-criolita-carbón). La solubilidad del

aluminio en el electrolito es aproximadamente 0,1 %p/p. Las partículas de carboncillo en la interfase metal fundido y el baño electrolítico juegan probablemente un importante rol en la formación de carburo de aluminio. El carburo de aluminio es estable a concentraciones de alumina inferiores al 4 % p/p y a concentraciones mayores es estable como oxycarburo de aluminio Al_2OC . La solubilidad del CO_2 en criolita fundida saturada con alumina a temperatura usual de operación esta alrededor de 0,01 % p/p. La solubilidad del Al_4C_3 en el baño es 0,36 % p/p a 1020°C.

El carburo de aluminio puede ser oxidado en el baño de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las reacciones (7) y (8) son fuertemente favorables y permiten la formación de muy pequeñas partículas de carboncillo. Otra reacción la cual puede generar pequeñas partículas es.



Parte de la formación de CO_2 se consume mediante una reacción de reoxidación con el metal disuelto con formación de CO.



Esta reacción consume parte del aluminio que fue previamente formado causando un brusco descenso de la eficiencia de corriente.

De igual manera sodio formado paralelamente a la reducción del aluminio hace un mecanismo posiblemente concebible.



De esta forma varios esquemas de reacción pueden contribuir a posibles formaciones de partículas de carbón generando posibles mecanismos para producir grandes cantidades de carboncillo de pequeño tamaño durante el proceso de electrólisis. Aunque en general son las reacciones al CO_2 y al aire las que contribuyen en mayor cantidad a la formación de carboncillo.

REFERENCIAS

- Conversaciones internas con personal del Laboratorio analítico de CVG Alcasa, 2007.
- The 24 th International Course on Process Metallurgy of Aluminum. Trondheim Norway, May 30 - June, 2005.
- Turner, N. (2001). "Relative Contributions from The Binder and the Aggregates to Oxidation Impurity Levels in a Model Anode Binder Matrix". *Light Metals*.
- Aanvik, M. (2001). "Influence of Bath Contaminations on Anode Reactivity". *Light Metals*.
- Cahill, R, et al. (2000). "Factors Influencing the Carboxy Reactivity of Calcined Coke". *Light Metals*.