MECANISMO INHIBIDOR POR BORO DE LA OXIDACIÓN POR AIRE DE ÁNODOS DE CARBÓN EN CELDAS ELECTROLÍTICAS

Rafael Tosta [1], Evelyn Inzunza [1*], Luisa Delgado[2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 759-764

MECANISMO INHIBIDOR POR BORO DE LA OXIDACIÓN POR AIRE DE ÁNODOS DE CARBÓN EN CELDAS ELECTROLÍTICAS

Rafael Tosta [1], Evelyn Inzunza [1*], Luisa Delgado[2]*

1: Gerencia Técnica, CVG Alcasa, Puerto Ordaz, Venezuela
2: Lab. De Carbón y Residuales de Petróleo, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.

**E-mail: rafael.tosta@alcasa.com.ve; evelyn.inzunza@alcasa.com.ve; ldelgado@usb.ve*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En la protección de ánodos para la producción de aluminio primario, son conocidas las bondades del boro contra la oxidación por aire. Esto indica un ahorro económico en cuanto a una mayor duración del ánodo en la celda. El uso de un modificador de la estructura de la película inhibidora reducirá aún más las proporciones de boro a utilizar sin reducir la resistencia a la oxidación. El tratamiento consistió en la precipitación de sales de boro provenientes de ácido bórico, sobre la superficie del ánodo, se evaluó la resistencia a la oxidación para varias concentraciones de boro así como también se evaluaron métodos para influenciar la microestructura, manteniendo la alta resistencia a la oxidación. Se determino que la adición de pequeñas cantidades de sílice al ácido bórico permitían obtener la misma resistencia a la oxidación con una menor cantidad de ácido bórico en solución, debido a un cambio en la microestructura del ácido bórico donde sus cristales se hicieron más largos y planos en comparación a los cristales del ácido bórico puro. Se pudo constatar que electrodos carbonosos impregnados con una solución a base de ácido bórico, son altamente resistentes al ataque del oxígeno del aire en celdas de reducción.

***Palabras Claves**: Inhibitor, boro, impregnado.*

Abstract

In the protection of anodes for the production of primary aluminum, the kindness of the boron is known against the oxidation by air. This indicates an economic saving as for a bigger duration of the anode in the cell. The use of a modifier of the structure of the inhibitor film will reduce even more the proportions of boron to use without reducing the resistance to the oxidation. The treatment consisted on the precipitation of salts of boron coming from boric acid, on the surface of the anode; the resistance was evaluated to the oxidation for several concentrations of boron as well as methods were evaluated to influence the microstructure, maintaining the high resistance to the oxidation. You determine that the addition of small quantities of silica to the boric acid allowed to obtain the same resistance to the oxidation with a smaller quantity of boric acid in solution, due to a change in the microstructure of the boric acid where its glasses became longer and planes in comparison to the glasses of the pure boric acid. You could verify that carbonaceous electrodes impregnated with a solution with the help of boric acid, are highly resistant to the attack of the oxygen of the air in reduction cells.
***Keywords**: Inhibitor, boron, impregnated.*

1. INTRODUCCIÓN

El aluminio es producido convencionalmente mediante el proceso Hall Heroult, por electrólisis de alumina disuelta en un electrolito a base de criolita a una temperatura alrededor de 960ºC. En las celdas Hall Heroult los ánodos son usualmente elaborados de material carbonoso (coque de petróleo y brea de alquitrán de carbón) conformados en forma de bloques y precocidos. Estos son consumidos en las celdas por reacción electroquímica, corroídos por contacto con el electrolito y desintegrados por acción de los gases oxidantes.

1.1 Consumo anódico

La producción de aluminio amerita un conjunto de reacciones complejas las cuales se resumen en:

$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$, con un consumo teórico de 0,334 Kg de material anódico por Kg. de aluminio producido. Sin embargo el consumo real anódico es 40 a 50 % mayor, y representa un 20%

aproximadamente del costo de producción del aluminio.

El sobreconsumo estequiométrico se puede desglosar en una serie de reacciones secundarias.

- Reacciones de oxidación con O_2 del aire, las cuales ocurren por contacto en la zona superior del ánodo $C + O_2 = CO_2$
- Reacciones con CO_2 en la superficie del ánodo inmersa en el electrolito, la llamada reacción de equilibrio de Bouduard, $C + CO_2 = 2\ CO$
- Y oxidación selectiva de la matriz anódica, con la respectiva consecuencia de desprendimiento de las partículas gruesas al baño electrolítico, las cuales tienden a mantenerse en la superficie del electrolito interfiriendo con la electrolisis e incrementando la temperatura del electrolito.

Uno de los mayores factores que afectan el incremento del consumo anódico, es el consumo debido a la oxidación en la superficie anódica expuesta al aire. Los ánodos contienen impurezas metálicas provenientes de las materias primas para su conformación, especialmente el Na ya que este ejerce una fuerte influencia catalítica sobre las reacciones de oxidación favoreciendo el ataque por oxígeno.

1.2 Tipos de Inhibidores

Algunos intentos han sido realizados a fin de disminuir esta oxidación. La adición de fósforo, como fosfato o ácido fosfórico ha tenido un efecto beneficioso sobre el consumo anódico pero también ha generado una gran cantidad de productos indeseables de aluminio, además de disminuir la eficiencia de corriente, por esta razón estos no han tenido receptividad como agentes inhibidores en ánodos precocidos para la industria del aluminio.

Fluoruro de aluminio ha sido propuesto como aditivo con la premisa de que este no contamina el baño, pero el ahorro aprovechable es pequeño ya que no hay una reducción de la reacción principal.

Otros compuestos han sido ensayados tales como cloruro de aluminio en cantidades de 1 a 3%, Sílice como H_2SiO_3 en cantidades de 0,2 a 1%, pero sin obtener resultados beneficiosos.

El Boro generalmente en la forma de B_2O_3 o H_3BO_3, se ha encontrado que inhibe la presencia de agentes catalíticos tales como NaO_2, FeO y V_2O_5, formando aleaciones estables rápidamente.

1.3 Investigaciones en los últimos 40 años.

El estudio del uso del boro como agente inhibidor en materiales carbonosos no es un tema nuevo. (Allardice *et al.* [1]), estudiaron el efecto del boro substitucional en la cinética de la reacción C-O, en esta investigación ellos doparon hojuelas de grafito con boro substitucional y evaluaron la reactividad de los grafitos dopados y no dopados con oxígeno seco y húmedo en función de la temperatura (550-650°C), ellos determinaron que el dopaje con boro disminuye la velocidad de gasificación del carbón tanto para oxígeno seco como para oxígeno húmedo a pesar del hecho de que también disminuye la energía de activación de la reacción, aparentemente debido a la formación de B_2O_3 líquido y HBO_2 (en O_2 húmedo) los cuales bloquean los sitios activos en la superficie del grafito, esto se afirmó porque hubo una continua disminución en el BET (área superficial específica) del grafito.

(McKee [2]), desarrolló una investigación donde el grafito se impregnó con uno de una serie de líquidos de compuestos organo-boro, por medio de una impregnación al vacío y dejándolo al aire hasta el día siguiente. Luego las muestras impregnadas fueron cocidas a 200°C por 2 horas antes de realizar la medición de oxidación al aire entre 500 y 1000°C. Encontró que los organo-boratos eran efectivos en la inhibición de la oxidación de grafito al aire entre 600 y 1000°C. Los efectos se debían probablemente a un residuo polimérico $(BO_3)_n$, el cual se queda sobre la superficie del grafito. A altas concentraciones de boro un óxido de boro cubre la superficie y lo protege de la oxidación.

Más adelante McKee en 1986, evaluó el comportamiento de oxidación de un número de boruros metálicos, carburos, nitruros y siliciuros refractarios, los cuales se expusieron a flujos de aire a temperaturas mayores a 1000°C. La mayoría de los materiales se convirtieron en óxidos a esta temperatura, pero los carburos, siliciuros y nitruros de cromo fueron los más resistentes a la oxidación. La mayoría de estos compuestos (particularmente los de V y Mo) fueron muy catalíticos para la oxidación del grafito a estas temperaturas, sin embargo la presencia de óxido de boro redujo la velocidad de gasificación en la mayoría de los casos, los boruros de Zr, Si, Cr y Al presentaron un efecto inhibidor. Posteriormente en 1987 experimentó el comportamiento de oxidación de compuestos C/C expuestos al aire en un rango de temperaturas, él detectó que la gasificación ocurría

alrededor de 500°C y por encima de 900°C. La velocidad total de gasificación fue controlada por difusión en fase gaseosa. Nuevamente la resistencia a la oxidación dependía de una capa cristalina con óxido de boro fundido sobre las partículas de grafito sellándolas con boratos capaces de proteger los compuestos C/C contra la oxidación por aire.

(Berclaz *et al.* [3]), expusieron la necesidad de proteger los ánodos de carbón, utilizados en la industria del aluminio, contra la oxidación por aire y CO_2. Ellos basaron su experimento en la impregnación de la parte superior de los ánodos con una solución de sales de boro utilizando para ello un equipo al vacío diseñado para colocar la protección en la parte apropiada y para evitar la contaminación del metal. Sus resultados fueron arrojados en términos del peso de los cabos impregnados con respectos a cabos aluminizados, observándose un aumento en el peso de los ánodos impregnados, por lo que ellos concluyeron que: a) la impregnación de la parte superior de los ánodos con una solución a base de sales de boro es un método muy eficiente y práctico para reducir la oxidación del carbón, b) el costo del impregnado es menor con respecto al rociado con aluminio, c) la contaminación del metal esta controlada por los parámetros de impregnación, d) se reduce la formación de carboncillo.

(Sekhar *et al.* [4]), conociendo que el boro imparte resistencia a la oxidación a los ánodos de carbón, experimentaron un tratamiento que consistió en la precipitación de sales de boro proveniente de ácido bórico disuelto sobre la superficie del ánodo y en sus poros, evaluaron la resistencia a la oxidación para varias concentraciones de boro así como también evaluaron métodos par influenciar la microestructura a modo de reducir la cantidad de boro precipitado pero manteniendo la alta resistencia a la oxidación. Como resultado determinaron que la adición de pequeñas cantidades de sílice al ácido bórico permitían obtener la misma resistencia a la oxidación con una menor cantidad de ácido bórico, esto debido a un cambio en la microestructura del ácido bórico donde sus cristales se hicieron más largos y planos en comparación a los cristales del ácido bórico puro. Esto les permitió asegurar la eficiencia del boro en la protección de ánodos de carbón contra la oxidación por aire.

En ese mismo año, (Radovic *et al.* [5]), experimentaron la oxidación del carbón en presencia de boro dopado substitucionalmente. Aquí se observaron ambos efectos del boro, el catalítico y el inhibidor, donde el boro sustituyó átomos de carbono modificando su configuración electrónica ya que se observó: **a**) reducción de la densidad electrónica total, **b**) disminución de la contribución de electrones π a la densidad electrónica de los átomos de carbón remanentes y **c**) localización de electrones σ sobre los átomos de carbón debido a una alta electronegatividad del carbón con respecto al boro. En la presencia de boro substitucional, el efecto electrónico dominante parece ser reducir la densidad electrónica de los átomos reactivos de carbón. Puede ser que reduzca la quimiabsorción del oxígeno, obteniéndose un efecto inhibidor sobre la oxidación del carbón reforzando la inhibición debido a la formación de B_2O_3. Posteriormente en el 2003, (Lee *et al.* [6]), estudiaron 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; su 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, mientras que el boro puede alterar la reactividad química de los sitios activos remanentes por medio de la reducción de su densidad electrónica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Extracción de Muestras y Ensayos.

Se tomaron 20 muestras de ánodos al azar y se prepararon para los ensayos de las propiedades fisicoquímicas. Las muestras fueron extraídas del ánodo con una máquina probeteadora, y llevados al laboratorio las muestras fueron cortadas según las longitudes exigidas para cada ensayo. Los ensayos fisicoquímicos fueron: Densidad Aparente, Conductividad Térmica, Permeabilidad al Aire, Resistividad Eléctrica, Resistencia a la Flexión, Reactividad al Aire y Reactividad al CO_2, según el esquema de ensayos presentados en la figura 1.

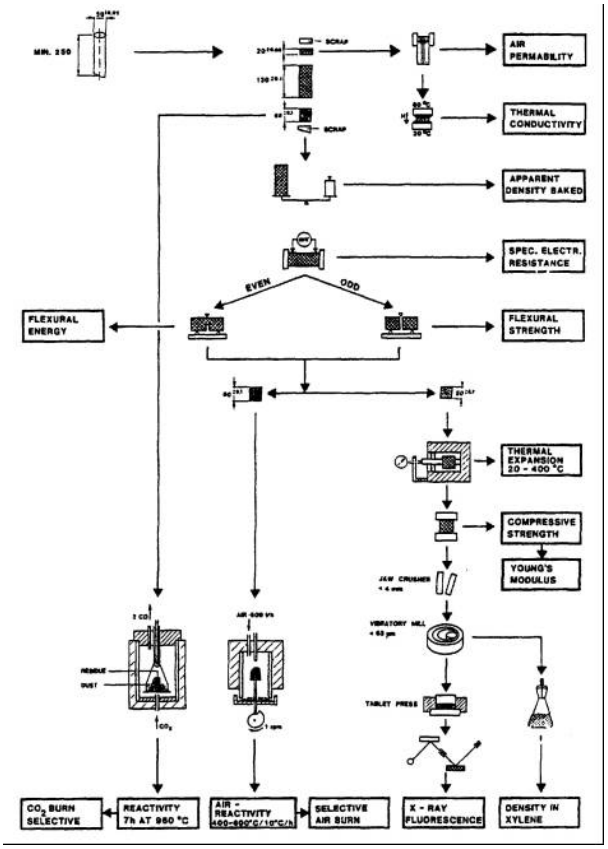


Figura 1. Esquema típico de ensayos a muestras de ánodos de carbón. (Anodes,R.D. Carbon)

2.2 Tratamiento inhibidor a escala piloto (probeta anódica).

En un Vickers de 500ml se calentaron 200ml de agua hasta obtener una temperatura de 85°C, se adicionó H_3BO_3 y SiO_2 en forma de silica gel. La solución fue de 10:1.



Figura 2. Impregnación de probetas anódicas con solución de H_3BO_3



Figura 3. Probetas anódicas impregnadas con solución de H_3BO_3

El soluto se disolvió con la ayuda de un agitador magnético, cuando todo se disolvió cada muestra anódica de 50mm de diámetro x 60mm de altura se introdujo en la solución. Se dejó sumergida por 30 minutos y luego se introdujo en un horno a 200°C por 2 horas para su secado. Se realizaron 20 experiencias. La figura 2 muestra el esquema de la experiencia y la figura 3 muestra una probeta ya impregnada con solución de H_3BO_3

2.3 Ensayo de reactividad a probeta anódica.

Las muestras tratadas fueron expuestas al ensayo de reactividad al aire en un reactor con un flujo constante de aire a 625°C durante 8 horas y se compararon con otras muestras expuestas a las mismas condiciones pero sin tratamiento. En la figura 4 se muestra el reactor de reactividad al aire.



Figura 4. Reactor para ensayos de reactividad al aire

2.4 Tratamiento del ácido bórico con aditivos.

Aditivos tales como silica gel se adicionaron al solvente acuoso de la misma forma que se adicionó el acido bórico para determinar como se modifica la estructura del acido bórico a diferentes temperaturas. Se prepara una solución 10:1 de acido bórico y silica gel, la cual fue colocada en un portaobjetos para llevarla a un microscopio óptico con platina en caliente, llevándola desde 85°C hasta los 800°C aproximadamente y tomar las micrografías.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Tratamiento inhibidor a escala piloto (probeta anódica).

En la figura 5 se puede observar un ejemplo de la diferencia entre muestras tratadas y no tratadas con H_3BO_3; es evidente que la probeta tratada no muestra signos de oxidación a diferencia de la no tratada. La tabla 1 muestra el valor promedio obtenido del ensayo de reactividad para las 20 muestras tratadas contra el valor promedio obtenido en planta para muestras no tratadas.



Figura 5. Muestras ensayadas. a) Muestras al salir de los reactores de ensayo de reactividad. Izq. Tratada. Der. No tratada. b) Muestras posterior al ensayo de reactividad. Izq. Tratada. Der. No tratada

Tabla 1. Valores promedios para la reactividad al aire de muestras no tratatas y tratadas con H_3BO_3

Valores promedio del ensayo	*Muestra sin tratar*	*Muestra tratada con H_3BO_3*
Peso muestra (gr) (Pm)	186,45	187,98
Peso residuo (gr)(Pr)	141,14	186,9
Peso polvo (gr)(Pp)	13,10	0,235
Reactividad al aire (%)	*17,27*	*0,44*

*RA: Reactividad al aire

La reactividad al aire se determina por la siguiente fórmula:

$$RA= 100-(Pr/Pm)*100 \qquad (1)$$

20 ensayos de impregnación con H_3BO_3 sobre muestras de ánodos de carbón para la industria del aluminio fueron realizadas, siempre tratando de mantener las mismas condiciones de aplicación. A pesar de ser muestras de diferentes ánodos y calidad no se observó discrepancia en la tendencia a la protección por parte del boro a las muestras carbonosas. Se pudo observar que una distribución homogénea en la superficie de la muestra de solución borada disminuye considerablemente el consumo anódico debido a la oxidación superficial en contacto con el aire, a pesar que los ánodos contenían impurezas provenientes de las materias primas para el conformado. Estas impurezas influyen negativamente el consumo anódico, entre ellas tenemos el V, Fe, Si y especialmente el Na el cual ejerce una actividad catalítica, favoreciendo el ataque por oxígeno. El ácido bórico se disuelve en el agua formando el óxido de boro, sustancia la cual impregna la superficie carbonosa y este al calentarse por encima de los 400°C funde y vitrifica siendo esta capa la que protege o inhibe la reacción de oxidación sobre la superficie carbonosa. Una vez que esta capa se desgasta se pierde el efecto inhibidor. Por otra parte, la solución de boro también posee una baja tensión superficial, concediendo un ángulo de contacto menor de 90° lo que permite una humectabilidad de la solución sobre la superficie del ánodo. Durante el ensayo de reactividad al aire muy poca pérdida de peso en las muestras tratadas fue observado.

3.2 Tratamiento del ácido bórico con aditivos.

Las figuras 6 muestra las micrografía de la solución de H_3BO_3 y las figuras 7 y 8 muestran las micrografías obtenidas luego de adicionar la silica gel al solvente acuoso con H_3BO_3, a diferentes temperaturas.

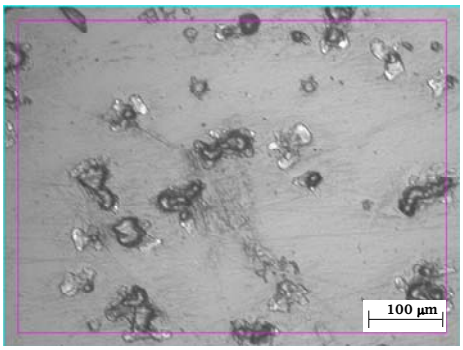


Figura 6. Micrografía de solución de 10% de H_3BO_3

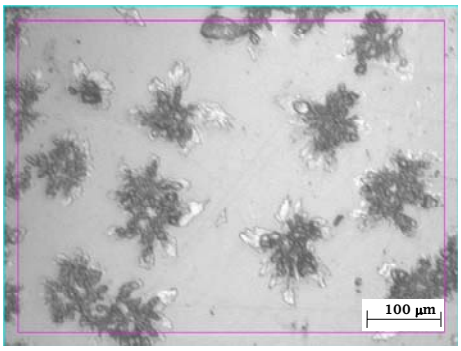


Figura 7. Micrografía de solución de 10% de H_3BO_3 con 0.1ml de sílica gel como modificador.

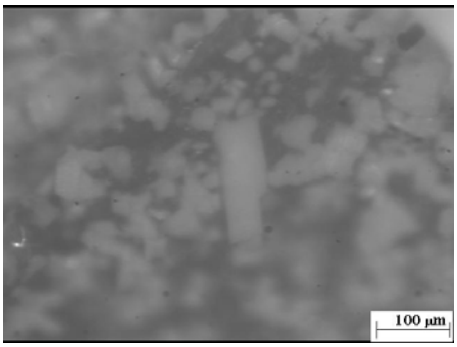


Figura 8. Micrografia de la solución 10% de H_3BO_3 con 0.1ml de sílica gel como modificador a 400°C

Como lo muestran las micrografías obtenidas, se observo un cambio microestructural que le confiere la silica gel al precipitado de sal de boro. Este cambio en la estructura ayuda a la sinterización de la partícula, cubriendo más uniformemente los poros de la superficie carbonosa durante la formación del revestimiento.

Se pudo observar también que pequeñas cantidades de silica gel disminuyen el punto de fusión del ácido bórico, del diagrama de fase se puede notar que al incrementar las cantidades de silica gel disminuye el punto de fusión del precipitado lo que no permite la adecuada formación de la capa protectora sobre el sustrato carbonoso. La figura 9 muestra el diagrama de fases del sistema SiO_2-B_2O_3.

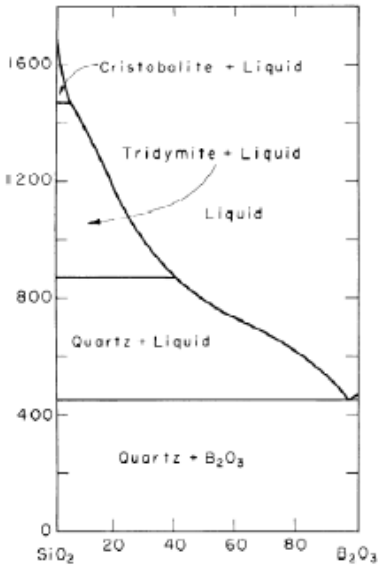


Figura 9. Diagrama de fases del sistema SiO_2-B_2O_3

4. CONCLUSIONES

Con una pequeña adición de sílica gel, se disminuye el punto de fusión del precipitado de ácido bórico, lo que al fundir permite una buena adherencia de la capa protectora sobre la superficie carbonosa.

Las condiciones de ensayos para la impregnación de la solución de H_3BO_3 incrementan la solubilidad de este y disminuye el tiempo de tratamiento.

El método de aplicación o de impregnación es sencillo y de bajo costo.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación pudo realizarse gracias a la colaboración del Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo de la Universidad Simón Bolívar y al Laboratorio Analítico de CVG Alcasa.

6. REFERENCIAS

[1] DJ Allardice, PL Walker Jr, “The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon–oxygen reaction,” Carbón 1970.

[2] D.W. McKee, “The Effects of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbón,” Carbon 22 [6] 507-511, 1984.

[3] G. Berclaz, V. de Nora, J.J. Duruz and G. Johnston, “Anode Impregnation System for Aluminum Reduction Cells,” pp 619-626, Light Metal 1997.

[4] J.A. Sekhar, “Growth of Noncrystallographics Dendrites,” J. Mater. Res., Vol. [7], pp 1987-1989, 1992.

[5] LR Radovic, PL Walker, RG Jenkins, “Carbon Actives sites in coal char gasification,” Vol 62, Fuel, 1983.

[6] YJ Lee, LR Radovic, “Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics,” Carbon, 2003.