



CIDPROC
Centro de Innovación,
Desarrollo y Producción Circular

Fundición de materiales reciclables de Aluminio I: Conceptos básicos.

J. Pérez, V. H. Bravo, W. Avelino
CIDPROC
D. Jaramillo, R. Ambriz, E. Arellano
CIITEC; SII5; IPN

Versión del 24 de Septiembre 2024

<https://aliance.com/cidproc>

Tel: 5566129574; E-mail: jpisustentable@gmail.com

Fundición de materiales reciclables de Aluminio: Conceptos básicos.

Introducción

El Aluminio de primera fusión es obtenido directamente por la reducción electrolítica del óxido de Aluminio obtenido del proceso Bayer del mineral de Bauxita, mientras que el Aluminio obtenido por la fusión de chatarra, recortes, rebabas, virutas, escorias, cenizas o de cualquier otro subproducto obtenido del procesamiento de Aluminio debe considerarse Aluminio de segunda fusión. El reciclamiento de los residuos de aluminio es parte fundamental de la producción circular del sector ya que contribuye a la disminución de generación de gases de efecto invernadero además de aportar beneficios económicos ya que para el procesamiento de residuos de aluminio el consumo de energía es de 26.1 KJ/mol mientras que el consumo de energía durante el proceso de aluminio de primera fusión es de 297 KJ/mol lo que significa un ahorro de 92% de energía (1).

Reciclamiento de Aluminio

Los materiales reciclables para la obtención de Aluminio secundario pueden ser procesados en hornos de reverbero y hornos rotatorios. Durante la operación de estos hornos la transferencia del calor es a través de la radiación del techo y las paredes hacia el baño de aluminio, aunque también existe una transferencia de calor convectivo del quemador al Aluminio que proporciona calor adicional. En el proceso de fusión para la obtención de aluminio el fundente comúnmente usado consiste de cloruro de sodio y cloruro de potasio con compuestos de flúor, criolita, fluoruro de sodio, o fluorita, cuyo uso depende del tipo de material que se esté fundiendo.

Tabla 1. Composición,%, de materiales reciclables de Aluminio

Material	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
Blando	97.722	0.93	0.406	0.121	0.126	0.181	0.514
Macizo	84.658	10.56	0.567	2.8	1.037	0.158	0.220
Spray	99.265	0.103	0.248	0.015	0.005	0.263	0.101
Traste	95.758	2.597	0.575	0.422	0.0895	0.446	0.112
Rin	91.438	8.149	0.11	0.006	0.015	0.0084	0.273
Perfil	98.847	0.584	0.380	0.06	0.063	0.046	0.020
Escoria	85.07	11.55	0.623	2.1	0.242	0.152	0.263
Tocho	96.96	1.53	0.15	0.039	0.0641	0.583	0.52
Reflector	97.6	1.335	0.462	0.235	0.155	0.066	0.005
Lampara	84.3	9.64	0.977	2.815	1.733	0.197	0.084

Fuente: elaboración propia.

<https://aliance.com/cidproc>

Tel: 5566129574; E-mail: jpisustentable@gmail.com

La fusión de Aluminio reciclado, dependiendo del tipo de material que se usa, puede ser mediante un proceso simple de carga de chatarra directamente al horno o puede ser más complicado como es el caso de las escorias y cenizas que consiste de varias operaciones unitarias de preparación de la carga que se alimenta a los hornos. Las operaciones utilizadas previamente a la fusión de escoria son; clasificación trituración y molienda las cuales no son motivo de este documento. Las escorias y cenizas son residuos que están constituidos por grumos de óxido de aluminio y gotas solidificadas de Aluminio y otros materiales. Durante la fusión de Aluminio el que se encuentra cerca de la superficie se oxida y es arrastrada durante el espumado junto con algo de aluminio metálico, de sales del proceso y otros elementos para todo esto constituir la escoria.

El contenido metálico de Aluminio en las escorias varía de 2 a 60% lo cual depende del cuidado que se tenga al realizar la escorificación, también se encuentran presentes otros elementos químicos, Si, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn, lo cual depende del tipo de fundición de donde proviene la escoria. Además la escoria puede traer Alumina, NaCl, KCl, compuestos de flúor que puede ser criolita, fluoruro de sodio, fluorita, entre otros constituyentes del fundente usado.

Materiales presentes durante la fundición
Los materiales que están presentes durante la fusión secundaria de Aluminio además de los que constituyen los residuos, chatarra y de la escoria, son los fundentes y los desoxidantes, así como el combustible para obtener la temperatura de fusión de los materiales. A continuación, se presentan aspectos químicos fundamentales de los elementos

presentes durante la fusión de residuos de Aluminio(2).

Aluminio

Después del oxígeno y el silicio el aluminio tiene el tercero en abundancia natural. El símbolo químico del Aluminio es Al, tiene un número atómico 13 de la tabla periódica, un peso atómico de 26.99, un radio atómico a 25°C de 1.42885 amstrongs, una valencia de tres no tiene ningún isótopo, y el radio iónico de Al⁺³ de 0.5 amstrongs. Su núcleo tiene 13 protones y 14 neutrones con la siguiente distribución de sus 13 electrones, (1S)², (2S)², (2P)⁶, (3S)², (3P)¹.

El Aluminio tiene un color blanco plateado, su estructurada cristalográfica es cubo centrado en las caras, constante reticular a 25°C 0.4014 nanómetros nm, distancia interatómica mínima 0.28577 nm. Tiene una densidad a 20°C de 2.6999g/cm³, la adición de 12% de silicio reduce su densidad a 660°C es de 2.55g/cm³. La densidad del líquido arriba de la temperatura de fusión de 660°C es de 2.38 g/cm a 800°C su densidad es de 2.35g/cm³. Su cambio de volumen durante la solidificación es de 6.7% y su contracción por vaciado es de 1.7% a 1.8%, su calor de combustión es de 200kcal por gramo átomo, el aluminio de 99.996 % de pureza funde a 660°C y a medida que aumenta la cantidad de impurezas aumenta su temperatura de fusión (2).

Óxido de Aluminio

La alúmina existe en las formas alfa, beta, y gama. La forma alfa de corindón inactivo forma de alta temperatura son iones de óxido con arreglo cúbico compacto con los iones de aluminio distribuidos de manera regular en sitios octaédricos, la densidad del romboedro es de 3.96. La forma beta es

una estructura hexagonal de densidad 3.31. La forma gama de baja temperatura es más reactiva, los iones metálicos arreglados al azar sobre los sitios octaédricos y tetraédricos de un espinal cúbico, de densidad 3.42 y que se transforma a 750°C.

En muchos casos la alúmina en una escoria se comporta como un ácido dando lugar a compuestos como CaAl_2O_4 . La alúmina presente en una escoria en cantidades considerables forma las espinelas, MO: Al_2O_3 las cuales cristalizan fuera de las escorias.

Oxidación de Aluminio

El óxido de Aluminio (3) termodinámicamente estable es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este óxido tiene una estructura romboédrica que consiste de un empaquetamiento hexagonal de aniones de óxidos con cationes que ocupan dos tercios de los espacios intersticiales octaédricos. Alfa es un óxido de crecimiento-lento y es la capa protectora formada sobre muchas aleaciones de temperatura-elevada y sobre revestimientos.

La alúmina (4) también existe en estructuras cristalinas meta estable que incluyen; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es una estructura cristalina cúbica; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es tetragonal y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es monoclinica. También ha sido identificada otra estructura, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es similar a la estructura α , pero tiene un cambio en la secuencia de empaquetamiento sobre la subestructura del anión (5). Algunas de las alúminas meta estables en ocasiones se forman previamente a la fase estable α sobre aleaciones de temperatura-elevada y predomina para la oxidación de aluminio a temperaturas debajo de su punto de fusión a 660°C.

A temperatura ambiente el Aluminio esta siempre cubierto con una "película formada

por aire" de 2-3 nanómetros de espesor (6) que consiste de alúmina amorfa. La oxidación a temperaturas menores a 350°C da lugar al crecimiento de la película amorfa que sigue una cinética logarítmica inversa (7). A temperaturas entre 350 y 425°C la película amorfa crece con una cinética parabólica.

A temperaturas arriba de 425°C las cinéticas son complejas. Investigaciones en TEM (transmission electron microscopy) y en SIMS (secondary-ion mass spectroscopy) (8) sugieren la siguiente secuencia. La película pre-existente crece inicialmente, seguido de un período de incubación, y los cristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nuclean en la interfase óxido amorfo-Aluminio. La fase γ nuclea heterogéneamente sobre la superficie en los enlaces resultantes de la preparación y crece por el transporte de oxígeno a través de canales locales en la película amorfa y la adherencia de aniones en las islas γ en crecimiento. El origen de los canales locales se debe a rupturas en el óxido amorfo sobre los enlaces superficiales. La oxidación de cristales simples de aluminio con orientación $-(111)$ que fueron limpiados-con bombardeo y oxidados a 550°C dan lugar a una nucleación $-\gamma$ directa sin el desarrollo de una capa amorfa.

Silicio

El silicio ocupa el segundo lugar por su abundancia en la corteza terrestre en forma de arena de sílice, SiO_2 , forma parte del grupo 4, puede ser metálico en sus propiedades químicas, número atómico 14, peso atómico 28 un radio atómico 1.17, una valencia cuatro, un radio iónico y su estructura electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

El silicio tiene una valencia cuatro cuya estereoquímica es casi siempre tetraédrica pero ocasionalmente octaédrica y se encuentra en la naturaleza en una sola forma

estructural similar a la del diamante. Tiene una densidad de 2.35g/cm^3 tiene una red cúbica formada por tetraedros deformados con distancias de ligadura iguales a 2.35 Armstrong, su temperatura de fusión es 1412.5°C .

Hierro

El hierro es el cuarto en abundancia en la corteza terrestre en forma de hematita, Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , limonita $\text{FeO}(\text{OH})$ y la siderita FeCO_3 . Es un metal de los elementos de transición del grupo VIII b del número atómico 26, peso atómico 56, radio atómico 126 pm, valencia dos y tres, radio iónico $\text{Fe}^{+2} = 0.76$ Armstrong, $\text{Fe}^{+3} = 0.64$ Armstrong, y una estructura electrónica $(\text{Ar})3d^6 4s^2$.

El hierro puro es un metal blanco brillante que funde a 1528°C . la red cristalina del metal es cúbica centrada en el cuerpo hasta 906, de 906 a 1401 vuelve a ser de cubos centrados, hasta su temperatura de curie, 768°C , es ferromagnético por encima de esta temperatura se vuelve paramagnético simple.

Cobre

Existe mucho cobre en la naturaleza, se encuentra en forma de cobre metálico o en forma de sulfuros, arseniuros, cloruros o carbonatos Es un metal de la serie de transición del grupo Ib de número atómico 29, peso atómico 63.5, radio atómico, estado de oxidación dos y tres, radio iónico, y una estructura electrónica $(\text{Ar})3d^{10}4s^1$.

El cobre es un metal de color rojo, blando, dúctil de elevada conductividad eléctrica y térmica cuya temperatura de fusión es de 1084°C de geometría tetraédrica para el cobre dos y cuadrangular para el cobre tres. Cuando se calienta al rojo forma CuO y a más temperatura Cu_2O .

Zinc

El zinc es relativamente poco abundante en la naturaleza, forma parte de varios minerales, blenda ZnS , esmitsonita o calamina ZnCO_3 , willemita Zn_2SiO_4 y la zincita ZnO . Es un metal del grupo IIb de número atómico 30, peso atómico 63.4, estado de oxidación dos, radio iónico $\text{Zn}^{+2} 0.69^a$ y configuración electrónica exterior $3d^{10}4s^2$.

El zinc es un metal blanco de aspecto lustroso pero que se opaca fácilmente, debido a que es un metal pesado es singularmente volátil, de temperatura de fusión de 419°C , su estereoquímica es hexagonal de empaquetamiento compacto.

Magnesio

El magnesio esta ampliamente distribuido en minerales y en el mar en grandes depósitos de dolomita $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3$, la carnalita $\text{MgCl}_2\text{KCl} 6\text{H}_2\text{O}$. Es un metal del grupo IIa de número atómico 12, peso atómico 24, estado de oxidación dos, radio iónico 0.65^a y configuración electrónica $(\text{Ne})_3s^2$.

El magnesio es un metal de color blanco grisáceo comúnmente recubierto de una película superficial de óxido cuya temperatura de fusión es 650°C de geometría hexagonal de empaquetamiento compacto.

Manganeso

Es un elemento relativamente abundante, de los metales pesados solo el hierro es más abundante. Los depósitos más importantes de manganeso son los de pirolusita MnO_2 , aunque existen otros minerales importantes como la rodocrosita MnCO_3 . Es un elemento del grupo VIIb de número atómico 25, peso atómico 55. El estado más alto del manganeso corresponde al número total de electrones 3d y 4s, siete, aunque de los siete el estado más estable es el dos, radio iónico, y una estructura electrónica exterior $3d^5 4s^2$.

El manganeso es parecido al hierro, aunque es más duro, más frágil y menos refractario ya que funde a 1246°C, de geometría tetraédrica.

Fundentes

Los fundentes usados durante el reciclaje de Aluminio reducen las pérdidas de metal debido a su oxidación y la de algunos elementos de aleación. Los fundentes deben tener una densidad menor a la densidad del Aluminio, la densidad de un fundente típico a elevada temperatura tiene una densidad de 2g/cm³.

Adicionalmente a las pérdidas de metal por oxidación del Aluminio también se presenta la pérdida de metal por falta de coalescencia de las gotas dispersas de Aluminio.

Desoxidantes

El objetivo de los desoxidantes es la disolución del óxido de Aluminio, Al₂O₃, para evitar su pérdida durante el espumado y la segregación de alúmina, por su elevada densidad, durante la solidificación dando lugar a una inclusión.

La presencia de una capa de óxido sobre la superficie de Aluminio evita la coalescencia de las gotas. Si bien es cierto que las fuerzas de gravedad e hidrodinámicas pueden romper la película de óxido sobre las gotas de metal, estas fuerzas no son suficientes para romper la capa de óxido de gotas pequeñas. Por esta razón es necesario adicionar un desoxidante en el fundente de sales para que se favorezca la descarga de la película de óxido de la superficie del metal al fundente fundido y en esta forma promover la coalescencia de las gotas de Aluminio.

Si bien es cierto que los fluoruros ejercen una acción disolvente sobre el óxido de Aluminio, la reducción de Al₂O₃ a AlF₃ libe-

ra oxígeno dando lugar al restablecimiento inmediato del óxido, por lo que se cree que su acción es además más bien de carácter físico/mecánico.

El disolvente más eficaz del óxido de Aluminio es la creolita, 3 NaF: AlF₃ (Na₃AlF₆), que funde a cerca de 1000°C pero que se usa con una mezcla de cloruro de sodio y/o potasio reduciendo el punto de fusión a 620 -660°C. La creolita se encuentra en forma natural en un depósito mineral en Greenland, aunque es posible manufacturar creolita artificial con fluoruro de calcio, soda y alúmina.

Otro compuesto usado para suministrar flúor es el fluoruro de calcio, fluorita, que igualmente es usado en combinación con cloruros de sodio y potasio. En general los compuestos químicos que pueden ser fuente de flúor son; MgF₂, CaF₂, NaF, KF, Li F, Na 3AlF₆. El tipo de fluoruro y de aleación de aluminio influyen sobre la velocidad de la coalescencia de las gotas en el fundente salino. Fluorspar usado principalmente en refinación funde a 1375°C y hace una escoria muy fluida y aumenta la solubilidad de los óxidos metálicos (3).



Tabla 2.

Compuesto	Formula química	Densidad de sólido	Densidad de líquido	Punto de fusión C	Punto de ebullición C
Cloruro de Aluminio	$AlCl_3$	2,440	1,31	190	Subl. 182,7
Fluoruro de aluminio	AlF_3	3,070	----	1040	----
Bórax	$Na_2B_4O_7$	2,367	----	741	1575
Cloruro de cal.	$CaCl_2$	2,512	2,06	772	>1600
Fluoruro de cal	CaF_2	3,180	----	1360	----
Carnalita	$MgCl_2 \cdot KCl$	1,6	1,5	487	----
Criolita	$3NaF \cdot AlF_3$	2,97	----	1000	----
Cloruro de litio	$LiCl$	2,068	1,5	613	1353
Fluoruro de litio	LiF	2,295	1,8	870	1676
Cloruro de magnesio	$MgCl_2$	2,325	----	712	1412
Fluoruro de magnesio	MgF_2	3,000	----	1396	2239
Cloruro potásico	KCl	1,984	1,53	776	Subl. 1500
Fluoruro potásico	KF	2,480	----	880	1500
Borato potásico	$K_2B_2O_4$	----	----	947	----
Sulfato potásico	K_2SO_4	2,662	----	1076	----
Carbonato potásico	K_2CO_3	2,290	----	891	Dec.
Cloruro de sodio	$NaCl$	2,163	1,55	804	1413
Fluoruro de sodio	NaF	2,790	1,91	980	1700
Cloruro de zinc	$ZnCl_2$	2,910	----	262	732
Fluoruro de zinc	ZnF_2	4,84	----	872	----

Fuente: K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.



Tabla 3.

Compuesto	Punto de fusión C	Aplicaciones
15% Criolita 85 % NaCl	725	Generales pero de escaso poder desoxidante
15% Criolita 60% NaCl 25% KCl	660	Desoxidante general, muy apto para aleaciones tipo anticorrosional
50% Criolita 15%Na ₂ CO ₃ 35% NaCl	745	Desoxidante general
50%ZnCl ₂ 50% NaCl	740	Desoxidante para aleaciones Al-Cu y Al-Zn ,
75% Na Cl 25%CaCl ₂	740	Fundición para recuperación de trozos , escorias y cenizas.
73%NaCl 27%NaF	675	Fundición para recuperación de trozos escorias y cenizas .
33% MgCl ₂ 33% NaCl 33% KCl	638	Disolvente para aleaciones Al-Mg fluido, delicuescente .
55%MgCl ₂ 39 %KCl 6% CaF ₂	638	Disolvente para aleaciones Al-Mg
MnCl ₂	650	Desgasificante para aleaciones Al-Mg

Fuente: K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

Tabla 4.

Composición	Punto de fusión C
NaCl	800
CaCl ₂	770
25CaCl ₂ +75NaCl	700
15NaCl+85CaCl ₂	600
10CaF ₂ +90NaCl	790
15CaF ₂ +85CaCl ₂	650
30NaF+ 10CaF ₂ +60NaCl	750

Fuente: K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

Aleaciones de Aluminio

Termodinámica del sistema

Un diagrama de fases muestra la estabilidad relativa de las diferentes fases presentes en el equilibrio a diferentes condiciones de temperatura y composición. A una determinada composición se puede estimar la actividad de los componentes en estado líquido.

En el diagrama de fases del sistema Al-Si se representa un sistema de un eutéctico simple, las aleaciones que contienen entre 7.5 a 13% de Si son ampliamente usadas para producir partes de auto. Generalmente, entre mayor sea el contenido de silicio, hasta la composición del eutéctico (12.6%), mayor será la fluidez y como una consecuencia mayor facilidad para que una aleación sea moldeada.

Dentro de la familia de aleaciones de Aluminio las aleaciones aluminio-silicio representan el grupo comercialmente más importante. Las aleaciones hipoeutécticas consisten de una matriz primaria de alumi-

nio alfa más una segunda fase basada en silicio eutéctico. En las aleaciones hipereutécticas el silicio es la fase primaria.

En ambos casos la morfología de fase de silicio puede ser perjudicial a la mayoría de las propiedades mecánicas del aluminio ya que puede causar fragilización, adicional de la causada por la difusión de hidrógeno dentro del material, además de pobre capacidad de maquinado y a la formación de porosidad. Lo anterior es debido a la estructura como solidifica la fase de silicio, la fase silicio en aleaciones hipoeutécticas, la cual es la constituyente eutéctica, solidifica como una estructura acicular o en forma de plato o plano. En las aleaciones hipereutécticas la fase primaria de silicio esta en forma de bloques. Para tener una morfología de silicio más coherente con la morfología del aluminio es necesario cambiarla a una forma redondeada mediante la adición de modificadores. Los modificadores comunes usados para refinar la fase de silicio en aleaciones hipoeutécticas son: sodio, calcio, estroncio, antimonio.

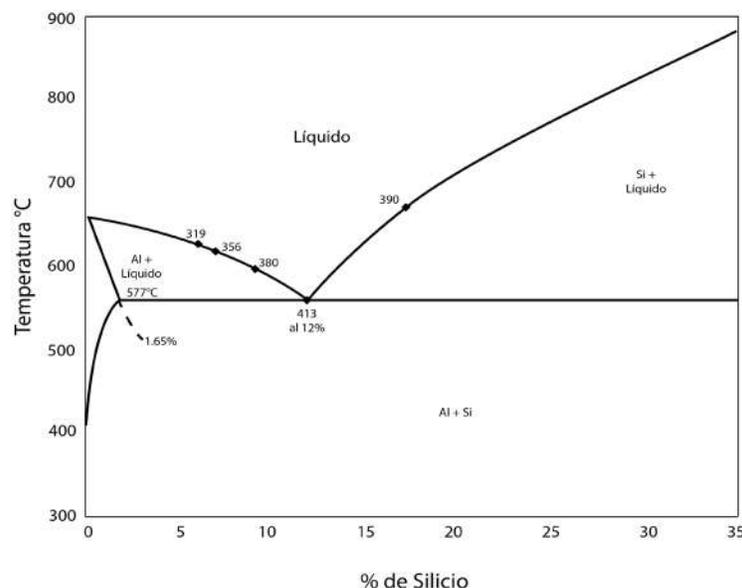


Figura 1. Diagrama de fase del sistema binario aluminio-silicio (12). **Fuente:** K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

Fundentes

Los fundentes son usados básicamente para proporcionar una capa que evita la oxidación del aluminio fundido, también como afinadores para las aleaciones, los retornos de chatarra de fundición y lingotes, se adicionan sobre la superficie del metal fundi-

do. Los fundentes que se usan para limpiar el horno son aplicados sobre la superficie del horno. Los tres diagramas de fase binarios que se muestran a continuación son compuestos comúnmente usados como fundentes de cobertura.

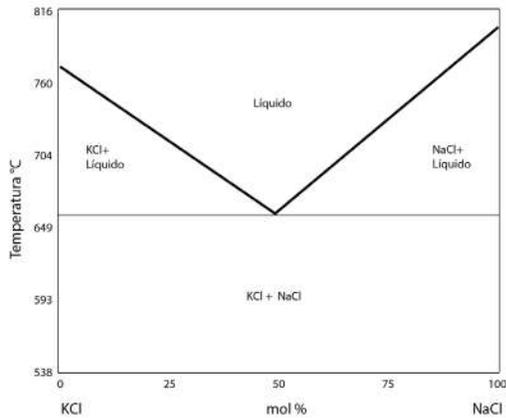


Figura 2. Diagrama de fases binario KCl-NaCl de fundente de aluminio (10).
Fuente: eK. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

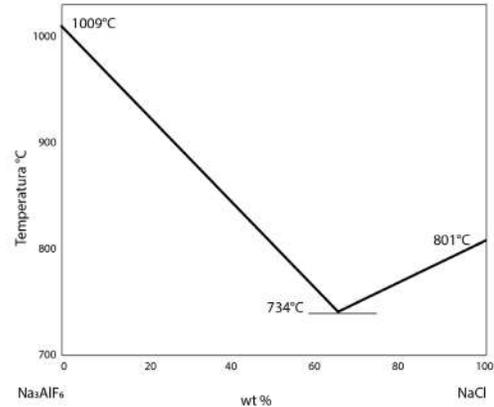


Figura 3. Diagrama de fases del fundente binario, Na₃AlF₆-NaCl(10). **Fuente:** K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

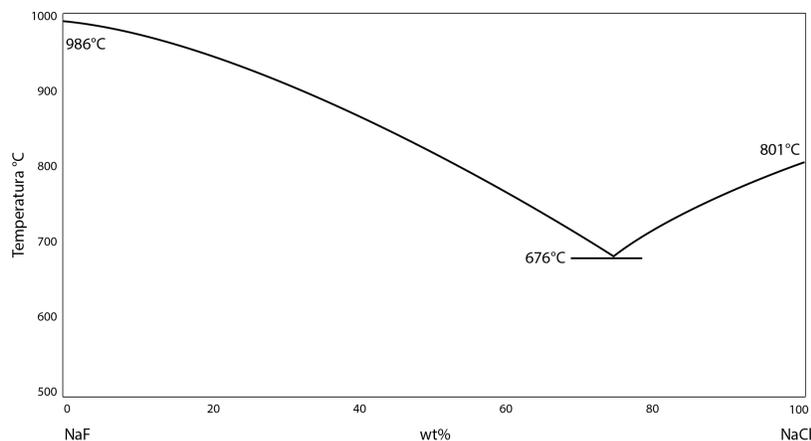


Figura 4. Diagrama de fase del sistema binario aluminio-silicio (12). **Fuente:** K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

Los fundentes para limpieza comúnmente tienen más sales de cloro además de fluoruros para favorecer la humectabilidad de las inclusiones de óxidos para una mejor separación del aluminio fundido. En el diagrama ternario se muestra un fundente que se usa para aleaciones de aluminio.

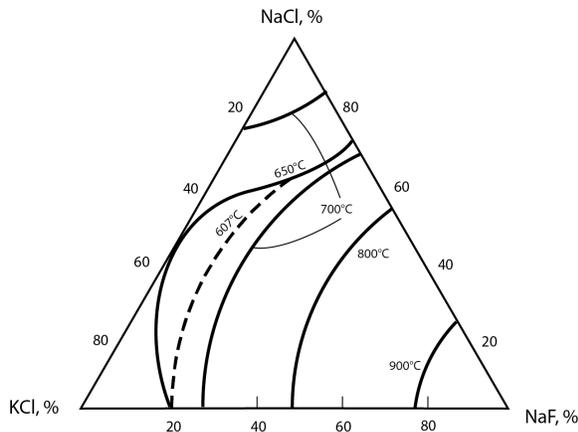


Figura 5. Diagrama de fases ternario usado para aleaciones de aluminio (10). **Fuente:** K. Wefers y C. Misra, (1987) y Aluminum smelters and refiners Inc.

Los fundentes de escoriado están diseñados para incentivar la separación de la capa de escoria de (dross) de óxido de aluminio Al_2O_3 que se forma sobre la superficie del baño líquido del metal fundido. Las escorias (drosses) y los metales líquidos o sólidos están normalmente intermezclados en la capa de escoria (dross). Estos fundentes están hechos para reaccionar con Al_2O_3 en la escoria o capa de dross y para recuperar metal y contienen compuestos que son capaces de reaccionar exotérmicamente, tales como compuestos dobles de sales y fluoruros que se funden como una mezcla eutéctica y aumentan la humectabilidad. La reacción exotérmica aumenta la temperatura y esto hace que aumente la fluidez del líquido para que los fluoruros disuelvan la capa de óxido del aluminio, para que con suficiente agitación se pueda recuperar el aluminio metálico.

Los fundentes de refinación son compuestos que se disocian a la temperatura de operación y que son termodinámicamente favorables para reaccionar con ciertos elementos metálicos que se encuentran en el baño de metal. Los compuestos que contienen cloro pueden reaccionar con magnesio, calcio, litio, sodio, potasio para formar cloruros insolubles de estos metales y que pueden ser eliminados en la nata de escoria.

Sydikov y colegas (11) realizan un estudio termodinámico del sistema NaCl-KCl- CaF_2 usando la técnica de análisis térmico diferencial y para los cálculos termodinámicos el módulo de diagramas de fase del software FactSage, además de experimentación de fundición en crisol y en un horno rotatorio de laboratorio. La relación NaCl-KCl usada fue de 70/30 con un contenido de CaF_2 de 1, 2, 3, 5% de CaF_2 .

De acuerdo a Sydikov la temperatura del estado líquido del sistema NaCl-KCl para una composición de 70-30, está entre 690 y 712°C. Esta temperatura se encuentra dentro de los valores obtenidos por otros autores.

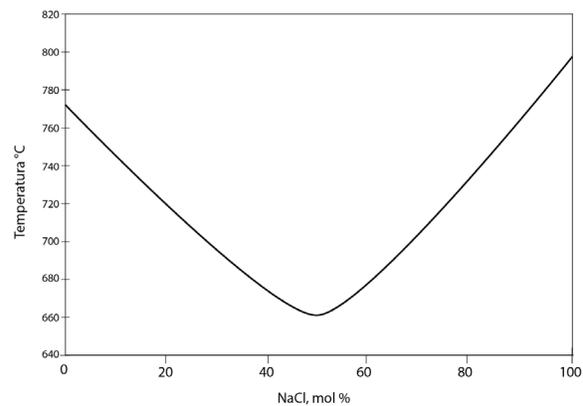


Figura 6. Diagrama de fases del fundente binario NaCl-KCl (11) **Fuente:** Sydykov, A., Friedrich, B., and Arnold, A., (2002)

En el diagrama ternario NaCl-KCl-CaF₂ calculado por Sydykov con el software FactSage se observa un aumento de solubilidad de CaF₂ en el baño NaCl-KCl con el aumento de la concentración de NaCl, aunque recomendación no trabajar con más de 4% a 830°C

o 4% a 800°C. En la zona hipereutectica durante el enfriamiento precipitan cristales de CaF₂ a 708°C mientras que en la zona eutéctica del sistema binario NaCl-KCl cristaliza CaF₂ y NaCl-KCl a 680°C.

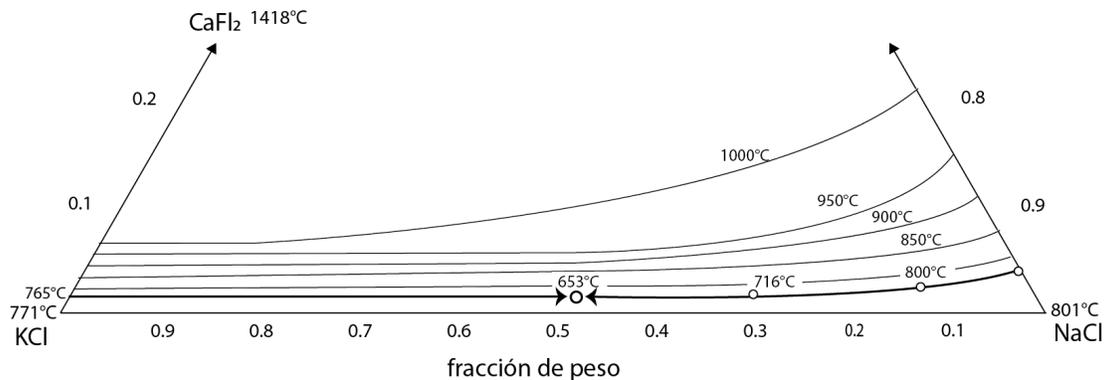


Figura 7. Diagrama de fases del fundente ternario NaCl-KCl-CaF₂(11). **Fuente:** eSydykov, A., Friedrich, B., and Arnold, A., (2002)

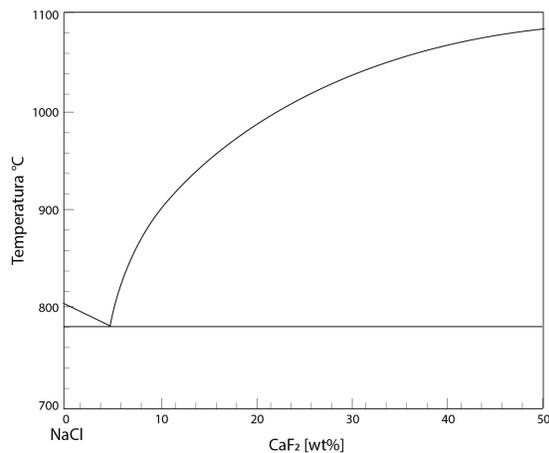


Figura 8. Diagrama de fases del fundente binario NaCl-CaF₂(11). **Fuente:** Sydykov, A., Friedrich, B., and Arnold, A., (2002)

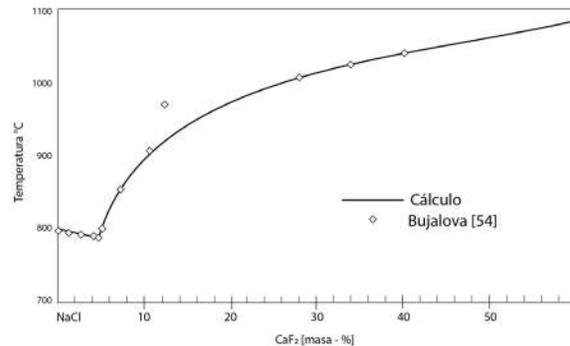


Figura 9. Diagrama de fases del fundente binario KCl-CaF₂(11). **Fuente:** Sydykov, A., Friedrich, B., and Arnold, A., (2002)

Las figuras anteriores muestran el diagrama de fases ternario NaCl-KCl-CaF₂ donde la temperatura mínima calculada de la línea eutéctica es de 653°C. Finalmente del estudio termodinámico muestran las secciones pseudobinarias del sistema (NaCl-KCl) y CaF₂ a diferentes proporciones de cloruro de sodio y de cloruro de potasio.

Durante el trabajo realizado por Sydykov se encontró que la densidad de la mezcla de fundente NaCl- KCl- Na₃AlF₆ disminuye con el aumento de la concentración de fluoruro. La densidad de la mezcla 70/30, NaCl/ KCl varía de 1550 Kg/m³ a 760°C a 1480 a 910°C Al adicionar Na₃AlF₆ y CaF₂, la variación de la densidad es prácticamente la misma con ambas fuentes de fluor, de 1570 a 760°C hasta 1525 a 860°C. Arriba de esta concentración de fluoruros la densidad con 5% de CaF₂ es mayor; 1640kg/m³, que la densidad con Na₃AlF₆, 1560 Kg/m³, a 810°C y a 910°C la densidad con CaF₂ es 1600 mientras que la densidad con Na₃AlF₆ es 1490 kg/m³.

La tensión superficial del fundente con NaCl/KCl, 70/30, fue de 109mN/m a 760°C y 102 a 850°C. Con adición de 2%CaF₂ a 810°C la tensión fue 107Mn/m y con 2% Na 3Al F₆ la tensión fue 114mn/m. Esto es la tensión superficial tiende a ser menor con la adición de CaF₂ que con la adición de criolita.

Durante la fundición de aluminio el fundente comúnmente usado es un estándar de 70% en peso de NaCl y 30% de KCl con adiciones de flúor en forma de criolita, fluorita o fluoruro de sodio. En diferentes estudios, (Sydykov, Freidrich, Van Linden, Steward, Grafas, Peterson) se reporta que el aumento de la temperatura y de la concentración de fluoruro aumenta la producción de metal y disminuye la pérdida de metal con la escoria. Trabajando hasta un cinco por ciento de fluoruro se obtienen mejoras significantes

en la recuperación de metal, aunque Sydykov, Friedrich y Arnold (11) reportan que la máxima velocidad de coalescencia se obtiene cuando se trabaja entre 2-3% de CaF₂. Estos autores también reportan la influencia que sobre el contenido metálico en la escoria tiene la relación escoria/chatarra, esto es entre más carga de fundente más pérdida de metal en la escoria en los intervalos investigados.

De acuerdo a varios de estos autores no existe ninguna influencia del tipo de fluoruro usado. Sin embargo, de acuerdo a Sydykov, Friedrich y Arnold la velocidad de coalescencia de gotas de Aluminio es mayor con criolita y con fluoruro de sodio que con fluorita, fig. 4. Estos autores reportan que a mayor temperatura se obtiene una mayor coalescencia de las gotas de Aluminio, aumentando al doble cuando se aumenta la temperatura de 750 a 830°C con 2% de fluorita.

Al trabajar con aleación de fundición de Aluminio la coalescencia fue completa en 2 minutos en un fundente de sales con 0.25% de CaF₂. El efecto de los fluoruros en el fundente se explica por la actividad de los aniones y cationes en la solución y cuya concentración depende de la magnitud de su disociación en el fundente salino fundido.

La tensión interfacial entre las sales fundidas y aluminio está condicionada por los iones flúor. Varios autores reportan a una temperatura entre 800-825°C la solubilidad de CaF₂ en una solución equimolar de NaCl-KCl es alrededor de 2.5 a 3% y a 720-750°C es 1.5-2% por lo que la tensión interfacial aluminio-fundente también disminuye de acuerdo a los límites de solubilidad de CaF₂. La incorporación adicional de CaF₂ no disminuye en forma significativa la

tensión interfacial, sin embargo, la adición de CaF_2 arriba de la solubilidad aumenta la viscosidad del fundente reduciendo la recuperación de metal.

Agradecimientos

Esta revisión esta cimentada, en su sección termodinámica y de análisis de variables, en el trabajo que el Dr. Sydykov ha realizado. El Dr. A. Sydykov amablemente facilito los documentos y amplio la información mediante comunicaciones personales los cuales enriquecieron este breve apunte. Agradecemos profundamente al Dr. A. Sydykov su invaluable ayuda para la realización de este documento.

Referencias

1. Chang, Raymond (s.f.). Química, edición 13, Mc Graw Hill.
2. Cotton, F.A., y Wilkinson, G. (s.f.) Advanced Inorganic Chemistry, Third edition, John Wiley Inc.
3. Neil Birks, Gerald H. Meter, Fred S. Pettit, (s.f.) Introduction to the high-temperature oxidation of metals, 2nd edition , Cambridge university press.
4. K. Wefers y C. Misra, (1987) ALCOA technical paper 19, Pittsburgh, PA, Aluminum company of America.
5. P. Liu y J. Skogsmo. (1997) Acta Crystallogr., B47,425.
6. K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, et al. (1991) Oxid.Met.,36.1.
7. K. Shimizu, R.C. Furneaux, G.E. Thompson, et al., (1991) Oxid.Met.35,427.
8. J.I. Eldridge, R.J. Hussey, D.F. Mitchell, and M.J. Graham. (1988) Oxid. Met., 30,301.
9. I.A. Abreu. (1977) Products used in treating metallurgical aluminum baths, AFS Inst. Cast Met.J.
10. R.J. Kissling and J.F. Wallace. (1963) Fluxing to remove oxides from aluminum alloys, Foundry.
11. Sydykov, A., Friedrich, B., and Arnold, A., (2002) Impact of parameters changes on the aluminum recovery in a rotary kiln. Light Metal. W. Schneider edit. Warrendale, the minerals, metals and materials society, pp. 1045-1052.
12. Aluminum smelters and refiners Inc.