

Riduzione sostanziale del consumo energetico nella produzione di alluminio primario mediante nuovi materiali catodici: stato dell'arte e prospettive * - Parte I

A. Bonfiglioli *, F. Gregu *, G. Serravalle **, B. Mazza **, G. Fumagalli **, D. Festa ***, R. Dal Maschio ***

* Alluminio Italia S.p.A., Portoscuso (CA) ** Dip. di Chimica Fisica Appl., Politecnico di Milano

*** Istituto di Chimica Industriale, Fac. di Ingegneria, Univ. di Padova

La sostituzione del carbone catodico con materiali refrattari speciali nelle celle elettrolitiche viene considerato il cambiamento tecnologico più promettente realizzabile a medio termine al fine di ridurre l'intensità di energia nella produzione di alluminio primario con il tradizionale processo Hall-Héroult. I valori del consumo specifico di energia che in tal modo si potrebbero raggiungere sono stimabili intorno a $10 \div 11$ kWh/kg Al, a fronte dei circa 13 ottenibili attualmente con la tecnologia più perfezionata (celle di elevato amperaggio e grandi dimensioni, automazione spinta, alimentazione continua dell'allumina e compensazione dei campi magnetici).

Una serie di problematiche connesse con lo sviluppo delle celle a catodi ceramici viene esplicitata e discussa relativamente ai seguenti aspetti: il processo (possibili ripercussioni sul suo andamento, di carattere elettrochimico e termico), l'ingegneria della cella (progettazione del modello ottimale), il materiale (definizione del materiale più idoneo in rapporto a prestazioni, approvvigionamento e costi).

Introduzione (1-3)

La storia dell'alluminio, assai diversa da quella dei metalli tradizionali ad alto consumo, è segnata dalla sua affinità per l'ossigeno. Mentre per l'ottenimento di quei metalli sono bastati mezzi e conoscenze disponibili anche in tempi preistorici, l'alluminio ha necessitato del patrimonio chimico-fisico del secolo scorso nella gestione effettiva dell'energia indispensabile alla decomposizione dei suoi composti naturali. Il suo uso come prodotto industriale è stato possibile solo quando la dinamica ha consentito di ottenere energia elettrica sufficiente a produrlo per via elettrolitica in quantità ed a costi appropriati per lo sviluppo di un mercato.

Per le caratteristiche elementari possedute, l'alluminio è dunque un materiale ad alta intensità di energia, in quanto ne richiede non solo in quantità rilevante, ma anche nella qualità più pregiata, cioè l'energia elettrica. Di conseguenza, le carenze di rendimento, che in maggior o minor grado sono proprie di ogni tecnologia, si risentono pesantemente nella sua produzione. È chiaro quindi perché fin dall'inizio dell'attività industriale nel settore si sia cercata intensamente un'alternativa al processo elettrolitico di Hall-Héroult (1886). In quasi un secolo, però, non ne è stata trovata nessuna che fosse tecnicamente ed economicamente valida.

Per il futuro, l'alternativa più realistica sembra essere il processo cosiddetto Alcoa che è, anch'esso, elettrolitico. In questo caso il consumo di energia nell'elettrolisi del cloruro di alluminio sarebbe minore rispetto a quello ottenibile attualmente mediante la tecnologia più perfezionata del processo Hall-Héroult. Questo nuovo processo, tuttavia, non ha ancora superato la fase pilota e rimangono forti dubbi su diversi suoi aspetti tecnici ed economici. Altri processi promettenti sono quelli di riduzione diretta dei minerali silico-alluminosi, i quali potrebbero consentire di produrre principalmente leghe alluminio-silicio coprendo, quindi, solo questa fascia del mercato.

Parallelamente si è progredito anche nella direzione senza dubbio più efficace dei perfezionamenti della tecnologia già acquisita. La Fig. 1 mostra la variazione dei valori medi del consumo specifico di energia (energia elettrica in corrente continua per produrre 1 kg di alluminio) negli ultimi 90 anni. Si vede chiaramente che tra il 1890 e il 1980 tale consumo è passato da ca. 40 kWh/kg a 15,5 kWh/kg, consumo frequentemente realizzato in stabilimenti relativamente nuovi. I cambiamenti che hanno portato al miglioramento del rendimento energetico descritto costituiscono, nella maggior parte, cambiamenti incrementali, non sempre individuabili come fatti a sé stanti. Si può comunque associare il miglioramento dell'efficienza energetica all'incremento delle dimensioni e della produttività delle celle di elettrolisi. Infatti l'intensità di corrente è passata da al-

* Lavoro eseguito nell'ambito del Progetto Finalizzato «Metallurgia» del CNR.

cune migliaia di ampere (all'inizio del secolo) a 150 kA (in uno stabilimento moderno rappresentativo). Si è assistito così alla costruzione ed all'esercizio di celle di dimensioni notevoli, il che ha comportato problemi di rilievo anche nel campo dei materiali. Tra questi, il carbone riveste una grande importanza: infatti è l'elemento costitutivo dei blocchi catodici (i quali condizionano la vita utile della cella) e degli anodi. Dall'inizio della produzione industriale sino ad oggi, la tecnologia dei materiali carboniosi è variata anch'essa in modo sostanzialmente incrementale.

Ormai, dopo quasi un secolo di uso effettivo, la tecnologia basata sul processo Hall-Héroult può ritenersi matura e lascia disponibile, quindi, uno spazio contenuto per ulteriori miglioramenti. Questi, d'altro canto, richiederanno un approccio diverso da quello piuttosto empirico che ha caratterizzato l'avanzamento della tecnologia fino ad oggi.

I miglioramenti possibili sono di estrema rilevanza quando si consideri il risparmio energetico che è possibile realizzare: ad esempio, la compensazione dei campi magnetici, ottenibile attraverso una riprogettazione dei conduttori di corrente, potrebbe portare ad una riduzione del consumo specifico, in uno stabilimento relativamente nuovo, di circa 2 kWh/kg: indicativamente da 15,5 a 13,5 kWh/kg (per uno stabilimento di 130.000 t/anno, una tale riduzione di concretizzerebbe in un risparmio di oltre 250 milioni di kWh all'anno, pari a ca. 60.000 t annue di olio combustibile). Questo tipo di cambiamento richiede studi teorici e sperimentali su un impianto pilota. Gli investimenti per introdurre le modifiche necessarie in uno stabilimento industriale saranno rilevanti e si dovrà tener conto anche della perdita di produzione durante le modifiche. Tuttavia, tale cambiamento è oggi tecnologicamente possibile nell'immediato ed economicamente conveniente: il periodo di «pay back» dell'investimento potrà essere molto breve (in dipendenza del prezzo dell'energia elettrica).

Tra i cambiamenti tecnologici possibili nel processo Hall-Héroult, l'alternativa più promettente è quella di sostituire il carbone catodico con materiali refrattari speciali (MRS); come conseguenza si potrebbe raggiungere un consumo specifico di energia stimabile in ca. 10 kWh/kg (il che, per uno stabilimento del tipo riferito sopra, rappresenterebbe un risparmio annuo di altri 250 milioni di kWh, rispetto alla migliore tecnologia oggi realizzabile).

I valori del consumo specifico che si potrebbero raggiungere con le celle a catodi in MRS si avvicinano a quelli ipotizzati per i cambiamenti concettuali della tecnologia (Fig. 1), con il vantaggio di consentire, rispetto a questi ultimi, una trasformazione degli impianti esistenti, utilizzando gran parte degli investimenti già fatti. A tali vantaggi le celle a catodi in MRS ne aggiungerebbero altri, come la riduzione degli effetti ambientali e un miglioramento dell'economia complessiva del processo. Tuttavia, numerosi problemi tecnici ed economici sono ancora da valutare, prima di stabilire se l'impostazione industriale sia tecnicamente fattibile ed economicamente conveniente.

Lo scopo del presente lavoro è di esplicitare gli interrogativi più rilevanti che pesano sulle possibilità effettive

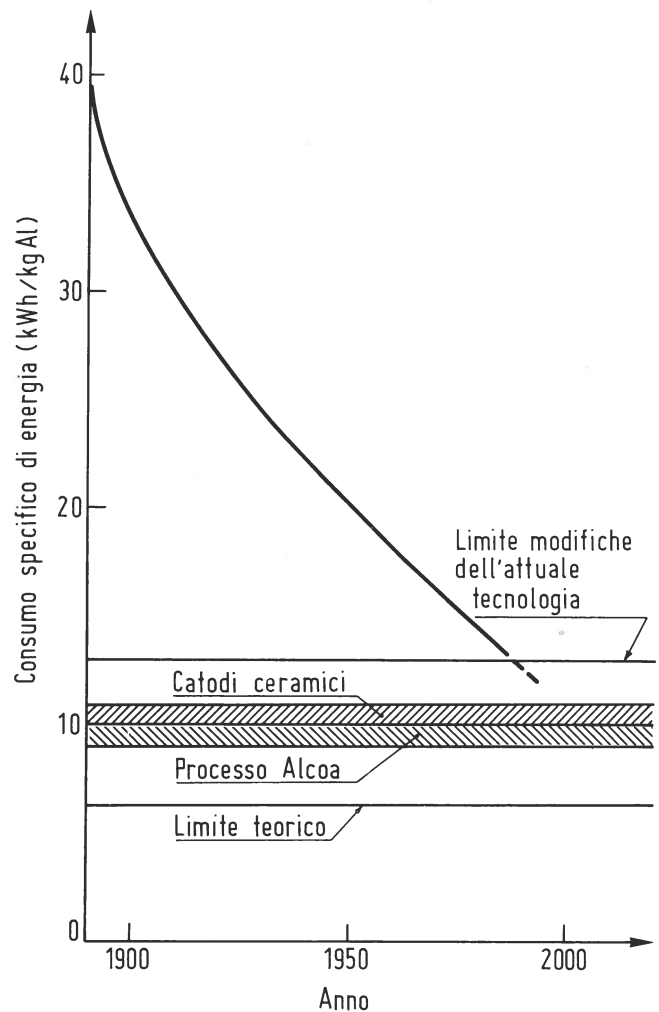


Fig. 1 - Illustrazione del progresso nella riduzione del consumo specifico di energia operato sino ad oggi nell'elettrolisi per la produzione di alluminio e indicazione del limite (13 kWh/kg) conseguibile con modifiche dell'attuale tecnologia realizzabili a breve termine: compensazione dei campi magnetici, alimentazione continua di allumina, riduzione della densità di corrente. Confronto con il consumo specifico di energia ipotizzato per modifiche più sostanziali, quali: celle a catodi in materiali refrattari speciali (10 ÷ 11 kWh/kg) o nuovi processi alternativi, in particolare il processo Alcoa di elettrolisi del cloruro di alluminio (9 ÷ 10 kWh/kg). Il limite teorico del consumo specifico di energia (6,3 kWh/kg) è definito nel paragrafo 1.2.

Fig. 1 - Graphic representation of progress made in reducing energy usage in aluminium electrolysis.

di uso dei nuovi materiali catodici e di definire le linee di ricerca che consentano, infine, di valutarle.

In questa prima parte si descrive la tecnologia attuale come punto di riferimento. Nella seconda parte (che verrà pubblicata nel prossimo numero: n.d.r.) si trattano alcuni modelli possibili di cella a catodi in MRS e si discutono i principali aspetti del processo che verranno modificati. Anche i materiali, che costituiscono una problematica a sé stante, vengono trattati nella seconda parte, con un'analisi dei problemi connessi alla loro gestione (oltre a un'ampia recensione bibliografica e brevettuale).

1. La produzione elettrolitica di alluminio primario con la tecnologia tradizionale ^(1,4-7)

1.1. La cella e la sua costituzione fisica

La cella industriale di elettrolisi, utilizzata nella produzione di alluminio mediante il processo Hall-Héroult, consta di quattro elementi principali (Fig. 2): 1. la vasca coibentata; 2. il contenuto del crogiolo; 3. il sistema anodico; 4. il sistema catodico.

1.1.1. La vasca coibentata

La vasca coibentata è in acciaio e le sue dimensioni variano in accordo con la capacità produttiva della cella, che dipende essenzialmente dall'intensità di corrente per la quale è stata progettata. La stabilità meccanica della vasca, che è sottoposta a considerevoli stress durante il normale esercizio, è un aspetto importante nella durata della vita della cella ed è tanto più difficile da conseguire quanto più grandi sono le celle ed i relativi amperaggi. Per questo sono previste apposite selle ed altri rinforzi in modo da dare al contenitore la necessaria rigidità. L'isolamento interno è costituito da strati di mattoni refrattari che fungono da supporto ai catodi ed alle sponde laterali in carbone.

1.1.2. Il contenuto del crogiolo

Quando si parla di contenuto, normalmente ci si riferisce alla massa fusa del bagno e del metallo. In realtà il bagno non è tutto allo stato liquido; all'equilibrio termico della cella corrisponde un equilibrio chimico-fisico tra bagno solido, sulla superficie e lungo le pare-

ti, e bagno liquido, contenuto più propriamente nelle zone sotto gli anodi, che sono quelle dove effettivamente si produce calore.

Il bagno elettrolitico può essere considerato come un sistema ternario, composto da NaF , AlF_3 e Al_2O_3 (in realtà il sistema è più complesso per la presenza di CaF_2 ; in alcuni impianti si ricorre all'uso di altri composti come MgO e LiF).

Nel sistema binario NaF/AlF_3 , la criolite ha un rapporto stechiometrico di 3:1 ed il suo punto di fusione è 1009°C . Ogni scostamento da questo valore di 3:1, ad es. incrementando o diminuendo la proporzione di AlF_3 , porta ad una riduzione del punto di fusione. Una riduzione ancora più marcata della temperatura di fusione si osserva aggiungendo Al_2O_3 . Per concentrazioni di Al_2O_3 di ca. il 5% (normalmente usate) il punto di fusione della miscela arriva a 960°C .

I principali vantaggi del solvente criolitico sono:

- consente una soddisfacente solubilità dell'allumina ($8 \div 10\%$ in peso);
- è sufficientemente stabile (i fluoruri si decompongono a tensioni superiori a quella dell' Al_2O_3);
- il suo punto di fusione, non eccessivamente alto, è tale da permettere tutte le operazioni industriali con l'alluminio liquido;
- la sua reattività con l'alluminio liquido e con il carbone, pur essendo elevata, è tecnologicamente accettabile;
- la sua viscosità e conducibilità elettrica, a temperatura operativa, sono accettabili; la sua densità è leggermente inferiore a quella dell'alluminio fuso (a 1000°C : $2,1 \text{ g/cm}^3$ contro $2,3 \text{ g/cm}^3$), in misura sufficiente per permettere la separazione del metallo sul fondo della cella.

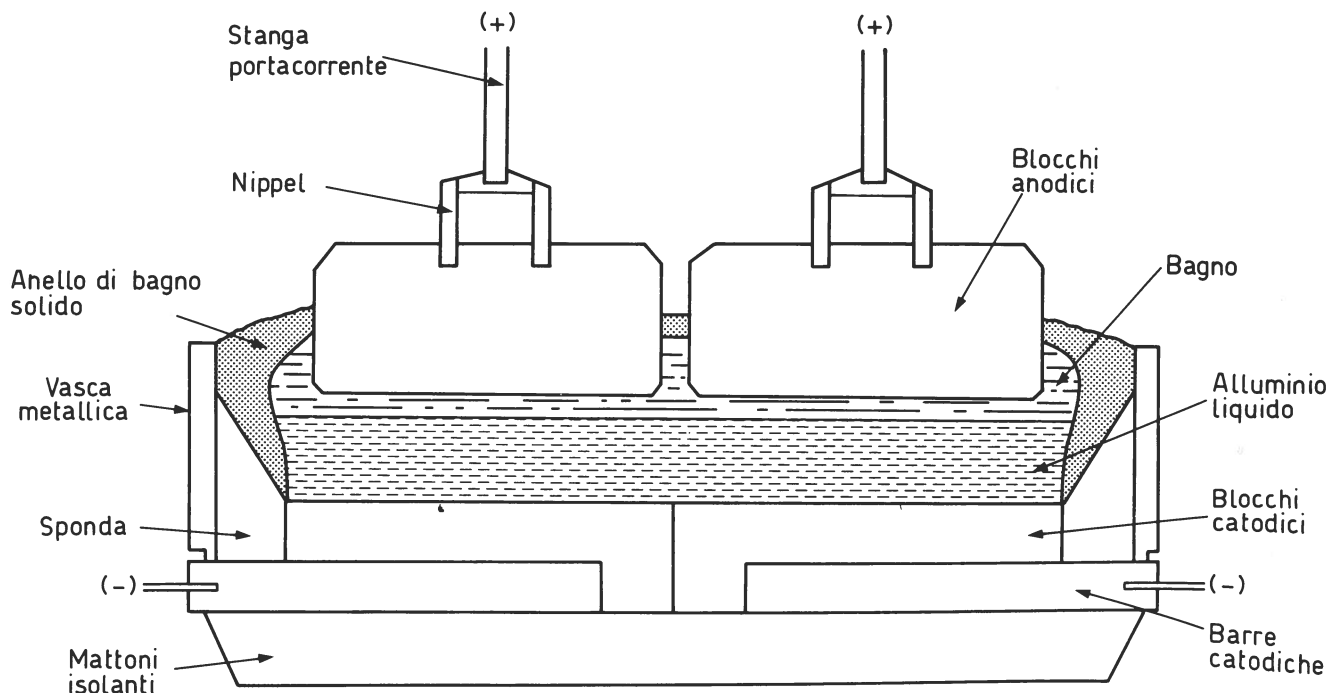


Fig. 2 - Cella industriale di elettrolisi per la produzione di alluminio, del tipo ad anodi precotti (sezione schematica). Sono evidenziati: la vasca coibentata, il contenuto del crogiolo, il sistema anodico e il sistema catodico.

Fig. 2 - Schematic cross-section of an aluminium reduction cell with prebaked anodes.

Le condizioni che deve soddisfare il sistema criolitico sono dunque molto impegnative; fino ad oggi, modifiche di tale sistema tendenti a migliorare alcune delle sue proprietà non hanno portato a sostanziali ed apprezzabili vantaggi.

La composizione del bagno varia nel corso dell'elettrolisi entro limiti relativamente ampi: difatti alla diminuzione del tenore di Al_2O_3 , che gradualmente si consuma, si aggiunge l'emissione di gas fluorurati per cui è necessario, con diverse frequenze, alimentare la cella di Al_2O_3 e reintegrare il AlF_3 .

A causa della maggiore densità, il metallo si deposita sul fondo in contatto col carbone. Lo strato di alluminio aumenta in altezza nel corso dell'elettrolisi: il prelievo viene effettuato ogni uno o due giorni (la velocità di produzione è proporzionale all'intensità di corrente: una cella di 150 kA produce circa 1 t di alluminio al giorno, v. par. 1.2.).

1.1.3. Il sistema anodico

Il sistema anodico comprende l'anodo, o gli anodi, in carbone e la struttura necessaria per ottenere da essi le prestazioni desiderate. I blocchi di carbone anodico vengono preparati da pasta di coke di petrolio calcinato e pece, che funge da legante: subiscono un processo di cottura a 1100°C (anodi precotti), dopo di che sono pronti per essere fissati ai conduttori mediante inghissaggio. La pasta può essere anche utilizzata tal quale, disposta in un apposito contenitore sulla cella e gradualmente cotta con il calore emanato dai fusi (anodi Söderberg), ma ciò presenta maggiori inconvenienti, anche se esistono numerosi impianti che ancora utilizzano tale sistema. Le dimensioni dei blocchi anodici possono variare a seconda del disegno adottato dai costruttori, ad esempio, possono essere dell'ordine di $75 \times 150 \times 40$ cm. I blocchi anodici sono collegati a barre di alluminio che a loro volta stabiliscono il contatto con i conduttori provenienti dal generatore di corrente continua.

La superficie anodica attiva viene disposta in senso parallelo alla superficie del bagno e immersa in esso. Man mano che l'anodo si consuma a causa della reazione elettrochimica (v. par. 1.2.), tale superficie viene abbassata in modo da mantenere costante la distanza interpolare, fino a quando giunge il momento della sostituzione (in media ogni anodo può durare 30 giorni).

L'anodo si consuma anche per reazione di combustione del carbone con l'ossigeno dell'aria, reazione che è catalizzata dagli ossidi dei metalli di transizione (Ti, V) contenuti principalmente nel coke di petrolio. Tale azione catalizzatrice diventa rilevante per contenuti troppo alti di questi metalli, e può essere quindi necessario ricorrere ad inibitori.

1.1.4. Il sistema catodico

Il sistema catodico è costituito da blocchi di carbone amorfo a forma di prismi rettangolari (dimensioni indicative per celle di 150 kA: $150 \times 50 \times 50$ cm), saldati tra loro con pasta di pigiatura e formanti una superficie piana su cui si deposita l'alluminio. Ogni blocco contiene una barra di ferro portacorrente collegata ai conduttori esterni ed inghissata al carbone.

La resistività elettrica del carbone catodico diminuisce con il tempo di esercizio della cella (v. par. 1.2.1.), a causa di:

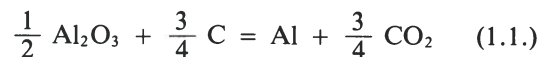
- a) impregnazione da sodio;
- b) impregnazione da sali;
- c) grafitizzazione,

che sono fenomeni intercorrelati. La distribuzione della corrente, uniforme all'inizio del funzionamento, subisce col passare del tempo variazioni sempre più sensibili. L'effetto più macroscopico dell'invecchiamento si manifesta in un aumento di volume, che produce un rigonfiamento a doppia volta della superficie catodica: ad un certo punto si generano crepe e fessure dove penetra l'alluminio fuso. Parallelamente a ciò si notano caratteristiche deformazioni delle pareti della vasca.

È stato dimostrato⁽⁸⁾ che l'incupolamento del carbone non può essere solo la risultante delle forze di interazione tra espansione volumetrica del carbone stesso e resistenza delle pareti della vasca; infatti un carbone tende ad incupolarsi anche se è libero da vincoli, purché polarizzato catodicamente in un bagno criolitico. La deformazione risulta essere la conseguenza di un processo di assorbimento di sodio (v. par. 1.2.2.2.), il quale dà luogo all'espansione diversificata (tanto maggiore quanto più gli strati sono esposti all'elettrolisi, cioè vicini alla superficie catodica) dei piani reticolari delle cristalliti del carbone. L'effetto distruttivo generato dai metalli alcalini aumenta nello stesso ordine del loro raggio ionico: $K > Na > Li$. Ciò è dovuto al fatto che con tutti i metalli alcalini, tranne il litio, si originano composti di inserzione del tipo MC_n ($n = 8$ per $M = K$, $n = 64$ per $M = Na$)⁽⁹⁾. È stato dimostrato che la criolite di potassio esercita nei confronti del carbone l'azione più dannosa, la criolite di litio quella più blanda.

1.2. Il processo e la sua efficienza energetica

Nel processo Hall-Héroult di elettrolisi dell'allumina, sciolta in criolite fusa, tra elettrodi di carbone, la reazione teorica di cella si può schematicamente scrivere come segue:

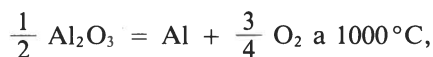


In realtà, il sistema criolite/allumina dà origine a numerose specie ioniche che partecipano al processo in modo complesso e ancora scarsamente conosciuto⁽⁶⁾ (in particolare una scrittura più realistica della reazione di cella sarà considerata al par. 1.2.2.).

Comunque, la reazione citata (1.1.) è sufficiente per la valutazione delle grandezze termodinamiche che consentono di risalire al consumo minimo di energia elettrica per la decomposizione elettrolitica dell'allumina a 1000°C (all'incirca la temperatura di lavoro), corrispondente a $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$ in assenza di apporto esterno di calore alla cella, per cui il bagno criolitico deve essere mantenuto a 1000°C dal calore generato entro la cella stessa per effetti dissipativi associati alla circolazione di corrente. (Essendo $\Delta S^\circ > 0$ in relazione allo svolgimento di gas; se la reazione (1.1.) fosse fatta svolgere reversibilmente fornendo alla cella solo l'energia elettrica corrispondente a ΔG° , tale apporto energe-

tico sarebbe insufficiente a mantenere la temperatura a 1000°C e il sistema si raffredderebbe, a meno di non fornire congiuntamente anche la quantità di calore corrispondente a $T\Delta S^\circ$).

Si ha (6) che il consumo minimo di energia elettrica così definito vale approssimativamente 5,6 kWh/kg Al e diventa 6,3 kWh/kg Al se si aggiunge anche l'energia necessaria per portare a 1000°C, dalla temperatura ambiente, i reagenti Al_2O_3 e C (operando con anodi inerti e quindi con riferimento alla reazione



il consumo minimo di energia elettrica risulterebbe, invece, di 8,7 kWh/kg Al, senza considerare l'energia necessaria per il riscaldamento a 1000°C dell' Al_2O_3).

In quanto segue si assumerà 6,3 kWh/kg Al come limite teorico minimo del consumo di energia nell'elettrolisi dell'allumina utilizzando anodi consumabili di carbone. Il consumo specifico di energia C_s , per una cella di elettrolisi che funzioni ad una corrente di intensità I (kA) con una tensione V ed un rendimento di corrente η , e quindi con una produzione oraria in alluminio di 0,33557I η kg/h, si esprime semplicemente come:

$$C_s = 2,980 \frac{V}{\eta} \text{ kWh/kg Al} \quad (1.2.)$$

Valori rappresentativi nelle celle industriali moderne sono:

$$V = 4 \div 5 \text{ V}, \eta = 85 \div 90\%, C_s = 14 \div 16 \text{ kWh/kg Al}$$

In alcuni stabilimenti attualmente si realizza un consumo specifico prossimo a 13 kWh/kg Al; confrontandolo con quello teorico minimo (6,3 kWh/kg Al) si deduce che il rendimento energetico è inferiore al 50% anche nelle migliori condizioni tecnologiche oggi realizzabili. L'energia non utilizzata nel processo elettrolitico si disperde nell'ambiente sotto forma di calore (v. par. 1.3.).

Per un'analisi più dettagliata del rendimento energetico è conveniente considerare V ed η separatamente, anche se le due variabili non sono indipendenti tra di loro.

Come conclusione si può comunque osservare, in base all'espressione (1.2.), che perché il consumo specifico di energia abbia a ridursi, occorre che le variazioni nella tensione e/o nel rendimento di corrente soddisfino alla relazione:

$$\left(-\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta \eta}{\eta} \right) < 0 \quad (1.3.)$$

Nella pratica industriale, le condizioni che consentono di verificare tale relazione non vengono necessariamente rispettate, essendo il prodotto di un compromesso economico, oltre che tecnico. Infatti, nei periodi in cui c'è una forte domanda di metallo, si tende a sacrificare il basso consumo specifico ad un alto rendimento di corrente (la produttività reale, per una certa intensità I, dipendendo dal solo valore di η). Al contrario, in corrispondenza a bassa domanda, si ha maggiore convenienza ad operare in condizioni di minimo consumo di energia, sacrificando questa volta il rendimento di corrente.

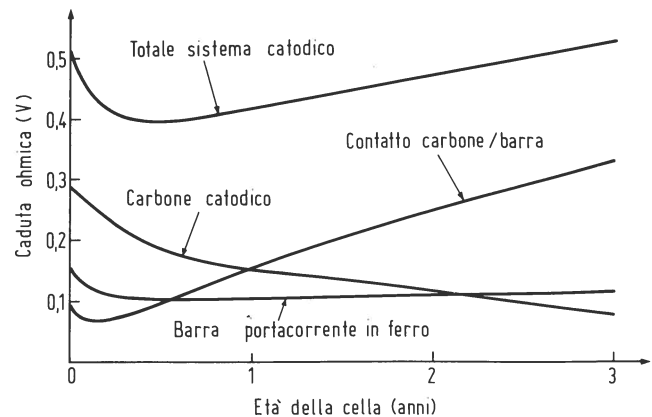


Fig. 3 - Componenti della caduta ohmica nel sistema catodico (v. Fig. 2) delle celle industriali per la produzione di alluminio, in funzione del tempo di esercizio ($^{\circ}$).

Fig. 3 - Components of cathode voltage loss in aluminium reduction cells ($^{\circ}$).

1.2.1. La tensione di cella

La tensione totale, applicata ad una cella industriale, che rappresentativamente si aggira sui 4,5 V, si può esprimere nel seguente modo:

$$V = V_{rev} + V_s + V(d) + V_{fb} + V_{ea}$$

dove:

V_{rev} è la tensione reversibile di decomposizione elettrolitica dell'allumina utilizzando anodi consumabili di carbone; il suo valore si può stimare in 1,20 V, pari a ca. il 27% della tensione totale;

V_s è la somma delle sovratensioni all'anodo ed al catodo, stimata in ca. 0,6 V, pari al 13% ca. del totale. Mentre il primo termine è rilevante, il secondo è pressoché nullo; in particolari condizioni potrebbe però aggiungersi una sovratensione di concentrazione, dovuta alle inhomogeneità nella composizione del bagno create dal trasporto di corrente;

$V(d)$ è la caduta ohmica nel bagno ed è principalmente funzione della resistività elettrica del bagno stesso e della distanza interpolare d fra il piano anodico e la superficie dell'alluminio liquido, che costituisce il catodo effettivo. I valori rappresentativi di $V(d)$ si aggirano sull'1,70 V, pari al 38% ca. del totale;

V_{fb} è la somma delle cadute ohmiche relative al sistema anodico, al sistema catodico ed ai conduttori di corrente, cioè fuori del bagno. Complessivamente, V_{fb} si aggira sugli 0,90 V, ca. il 20% del totale (la Fig. 3 riporta più in dettaglio per la caduta ohmica relativa al sistema catodico le diverse componenti in funzione del tempo di esercizio della cella ($^{\circ}$));

V_{ea} è il contributo che tiene conto dell'incidenza del cosiddetto effetto anodico. (L'effetto anodico avviene quando la concentrazione dell'allumina nel bagno, che deve essere intorno al 6 ÷ 7%, si è ridotta a 1 ÷ 2%: in questa situazione si produce una impennata della tensione di cella, che passa da 4 ÷ 4,5 V a 30 ÷ 60 V, accompagnata da una successione di archi elettrici intorno agli anodi e da un aumento notevole della tempera-

tura del bagno. Benché i fenomeni associati all'effetto anodico non siano ancora del tutto conosciuti (6.11), l'incremento della tensione di cella è causato dalla formazione di una guaina gassosa sotto gli anodi. L'effetto anodico rappresenta quindi un consumo supplementare di energia, ma il fatto che avvenga è un'indicazione del buon andamento del processo ed ha anche delle conseguenze benefiche, ad esempio, favorisce la dissoluzione di allumina non disciolta. È quindi pratica abituale condurre l'elettrolisi permettendo, ad intervalli prefissati, di fare avvenire l'effetto anodico, controllandone accuratamente la durata. Il contributo al consumo specifico di energia causato dall'incremento di tensione negli effetti anodici si può così mantenere a livelli poco rilevanti).

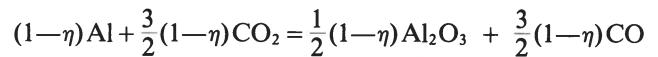
Risulta evidente, dall'espressione (1.2.) o (1.3.), che per un rendimento di corrente fissato ogni possibile riduzione del consumo specifico di energia va valutata in funzione della possibilità di ridurre le componenti di V . È chiaro che V_{rev} non può essere ridotta. V_s potrebbe in futuro subire una certa riduzione, ma questa interverrebbe solo sul 13% del totale. Le possibilità di ridurre in modo significativo V_{fb} sono molto limitate: una alternativa, sulla quale ritorneremo nella seconda parte, è quella di utilizzare un materiale catodico di bassa resistività elettrica per ridurre la caduta di tensione al catodo, ma questa è solo una aliquota di V_{fb} . Sarebbe auspicabile, invece, ottenere una forte diminuzione di $V(d)$, che rappresenta come si è detto ca. il 38% del totale V . Il modo più diretto ed efficace di ridurre $V(d)$ consiste nell'abbassare la distanza interpolare d , che è un parametro operativo di facile agibilità. Purtroppo, la cella costituisce un sistema complesso, le cui variabili sono interdipendenti: in particolare, una riduzione della distanza interpolare al disotto di un certo valore è accompagnata da una riduzione del rendimento di corrente η (che non si può quindi considerare fisso).

1.2.2. Il rendimento di corrente

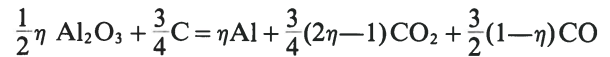
Si è detto che il rendimento di corrente nell'elettrolisi industriale dell'allumina è compreso normalmente fra 0,85 e 0,90. Attualmente esiste un consenso pressoché unanime delle diverse scuole sul fatto che il relativamente basso rendimento di corrente sia imputabile ad una serie di fenomeni intercorrelati, difficilmente separabili, e di interpretazione non facile (infatti, gli esperimenti condotti in laboratorio, più agevoli da controllare ed utili per illustrare fenomeni particolari, nella maggior parte dei casi sono solo entro certi limiti rappresentativi delle condizioni industriali e si prestano ad interpretazioni diverse).

Si può comunque ritenere acquisito che ogni cambiamento nel processo che accentui le interazioni esistenti tra l'alluminio depositato al catodo e l'anodo, produce un decremento nel rendimento di corrente. Quest'ultimo quindi tende a diminuire con il ridursi della distanza interpolare. Ciò è spiegabile, qualitativamente, con il verificarsi di due tipi di fenomeni:

a) ridissoluzione nel bagno (in forma di nebbia) di una parte dell'alluminio separato al catodo e sua riossidazione ad opera della CO_2 primaria, una volta raggiunta la zona anodica. Secondo questo schema si può quindi scrivere:



reazione che, accoppiata alla (1.1.), fornisce una più realistica scrittura della reazione di cella nel modo seguente:



b) corti circuiti tra l'alluminio liquido e il piano anodico.

Esistono altre cause di perdita di rendimento di corrente (v. in particolare il par. 1.2.2.2.), ma quelle accennate sono sufficienti per imporre una distanza interpolare elevata (ca. 4,5 cm) e quindi una spesa extra di energia che deve essere dispersa sotto forma di calore. Entrambi i fenomeni considerati vengono accentuati dai moti vorticosi delle masse liquide (alluminio e bagno) e dai moti ondosi della loro superficie di separazione, provocati dalla interazione nello spazio interpolare tra campo di corrente e campo magnetico generato dalle elevate correnti circolanti nel circuito di adduzione (12). Una riduzione di questi effetti negativi di tipo elettromagnetico può ottenersi tramite un opportuno schema del barrame di collegamento della cella nella serie elettrica di cui fa parte (v. la compensazione dei campi magnetici cui si è fatto cenno nell'introduzione).

In ogni modo, secondo i risultati di esperienze ormai classiche (6.13) condotte in celle di laboratorio, caratterizzabili quindi dall'assenza di agitazione dovuta agli effetti magnetici, ma corrispondenti per il resto (densità di corrente, temperatura e composizione del bagno, geometria degli elettrodi) alle condizioni usuali di celle industriali, si osserva che, affinché il rendimento di corrente non scenda sotto un valore minimo accettabile (85 ÷ 90%), la distanza interpolare pure non deve scendere al di sotto di un certo limite (ca. 3 cm).

Per una disamina dei principali fattori che incidono sul rendimento di corrente, anche al fine di individuare eventuali interventi che consentano di operare con una distanza interpolare inferiore al limite suddetto e, nel contempo, con un rendimento accettabile, conviene considerare due tipi di contributi al rendimento di corrente, uno chimico e l'altro elettrochimico.

1.2.2.1. Contributo chimico (6.14)

È associato al fenomeno delle cosiddette nebbie che si formano alla superficie catodica mediante la ridissoluzione dell'alluminio nel bagno, sia fisica (con l'alluminio cioè allo stato metallico), sia soprattutto chimica (con formazione di specie ioniche di valenza inferiore all'usuale: Al^+ , Na_2^+). La perdita di rendimento di corrente è causata dalla diffusione (favorita nelle celle industriali dallo stato di moto del bagno e dall'ondosità catodica) delle nebbie verso la zona anodica, seguita dalla loro riossidazione soprattutto ad opera della CO_2 svolta (reazione chimica con corrispondente conversione di CO_2 a CO), ma anche direttamente alla superficie anodica (reazione elettrochimica).

Fra i fattori da cui dipende la perdita di rendimento di corrente in rapporto alla causa ora considerata vi sono anzitutto quelli che regolano la solubilità dell'alluminio

nel bagno, e quindi la composizione del bagno stesso e la temperatura. Intervengono inoltre la geometria della cella, in particolare la distanza interpolare, che a parità di altre condizioni influenza l'entità del trasporto diffusivo e convettivo di nebbia dal catodo all'anodo, e la densità di corrente, che a parità di altre condizioni fissa il rapporto tra il valore della velocità della reazione elettrochimica utile (cioè la deposizione di alluminio) ed il valore della velocità della reazione secondaria dannosa. Da queste considerazioni si deduce che la temperatura e la composizione del bagno sono, in linea di principio, i fattori sui quali si può intervenire più agevolmente (ovviamente si cerca di ridurre il più possibile la distanza interpolare): infatti la geometria della cella è abbastanza vincolata e la densità di corrente deve essere tenuta la più bassa possibile rispettando però le condizioni di bilancio termico (v. par. 1.3.1.). D'altra parte, è noto che la composizione e la temperatura di solidificazione del bagno sono legate attraverso i diagrammi di equilibrio dei sistemi multicomponenti che lo costituiscono (lo studio di tali sistemi ha rappresentato per l'industria dell'alluminio un utile supporto operativo, poiché il comportamento del bagno non solo influenza il rendimento di corrente, ma anche ha un ruolo essenziale nell'esercibilità della cella).

Secondo quanto prevede una regola empirica, il rendimento di corrente aumenta quando si riduce la temperatura del bagno, e l'aumento del rendimento può essere dell'1 ÷ 3% per ogni 10 °C di riduzione della temperatura. Peraltro, la temperatura deve essere tale da sostenere eventuali variazioni (anche locali) della composizione o della temperatura stessa senza che si abbia solidificazione del bagno.

La composizione attuale del bagno è ottimizzata dalla presenza di un certo eccesso di AlF_3 rispetto al rapporto stechiometrico $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3$ della criolite (cosiddetto bagno acido, in contrapposizione al bagno alcalino, caratterizzato invece da un eccesso di NaF e che fu utilizzato nei primi decenni della tecnologia dell'alluminio) e dalla presenza di additivi. L'eccesso di AlF_3 ha un effetto benefico sul rendimento di corrente in quanto abbassa la temperatura di fusione (in maggior misura dell' NaF), deprime la solubilità dell'alluminio (al contrario di NaF , che invece l'innalza), aumenta la tensione superficiale all'interfaccia bagno/alluminio rendendo quest'ultimo meno emulsionabile, diminuisce la densità del bagno accrescendo l'esigua differenza di densità tra l'alluminio fuso ed il bagno medesimo e concorrendo con ciò ad attenuare il passaggio in sospensione di particelle di alluminio metallico per distacco dalla massa catodica sotto l'azione dell'intensa agitazione elettromagnetica. Analogamente si può dire per la presenza di CaF_2 e MgF_2 , salvo che in questo caso si ha aumento della densità del bagno. D'altra parte, l'eccesso di AlF_3 o la presenza di CaF_2 e MgF_2 devono essere mantenuti entro certi limiti, altrimenti ne risulterebbero effetti negativi, come una diminuzione della solubilità dell'allumina (tra l'altro, il rendimento di corrente diminuisce al decrescere del tenore di allumina del bagno), un aumento della resistività del bagno (l'eccesso di NaF comporterebbe invece un aumento di conducibilità), e per quanto concerne il solo AlF_3 (ma non NaF , CaF_2 e MgF_2) un aumento della volatilità del bagno non accettabili.

In conclusione, notevoli progressi sono stati fatti negli ultimi anni per incrementare il rendimento di corrente: numerosi sono infatti gli impianti che hanno conseguito un rendimento intorno al 90% ed alcuni hanno raggiunto addirittura il 95%. L'incremento deriva sostanzialmente dall'introduzione dell'alimentazione continua di allumina (con l'alimentazione discontinua si hanno forti scostamenti dalle condizioni ottimali) e dal raggiungimento di una composizione del bagno ben controllata. Si tende in generale a fissare la composizione in modo da abbassare la temperatura di solidificazione, cosa che consente di esercire la cella a temperatura inferiore. D'altra parte, effettuare modifiche nella composizione del bagno non è facile, sia per il costo che rappresenta l'uso di certi additivi, sia per gli effetti secondari, spesso intollerabili, che talvolta si generano. Comunque, operando con consumi specifici di ca. 15 kWh/kg e con rendimento di corrente pari al 90%, si potrebbe conseguire un risparmio di 0,75 kWh/kg innalzando il rendimento al 95% (massimo valore realisticamente applicabile). Tale risparmio sarebbe senza dubbio importante, ma di entità inferiore a quelli che potrebbero essere raggiunti mediante altri interventi (compensazione dei campi magnetici, catodi in materiali refrattari speciali).

1.2.2.2. Contributo elettrochimico (¹⁵)

È associato al fatto, evidenziabile in condizioni di laboratorio, che al processo di separazione di alluminio si affianca, fin da relativamente basse densità di corrente, il processo di scarica di Na^+ , con rendimento di corrente, considerato rispetto a quest'ultimo: crescente con la densità di corrente ed invece decrescente con il tenore di AlF_3 e Al_2O_3 (donatori di alluminio).

È noto che la condizione di svolgimento simultaneo della separazione di alluminio, a partire dai diversi possibili donatori D_{Al} (generati da AlF_3 e Al_2O_3), e della separazione di sodio, a partire da Na^+ , su un catodo costituito da una soluzione di sodio in alluminio liquido, corrisponde all'uguaglianza delle tensioni d'elettrodo (rispetto ad un comune riferimento R) per ciascuno di tali processi considerato svolgentesi nelle condizioni attuali di composizione delle fasi elettrolitica ed elettrodica:

$$V_{D_{\text{Al}}}^R = \dots\dots\dots = V_{\text{Na}^+}^R$$

D'altra parte, la tensione d'elettrodo per ciascun processo, nelle condizioni attuali di lavoro, può essere considerata risultante dei contributi seguenti:

a) un termine di tensione reversibile della pila formata dal catodo e dell'elettrodo di riferimento, in condizioni standard alla temperatura di lavoro (ca. 1000 °C) per quanto concerne sia la fase elettrolitica (attività unitaria dei donatori di alluminio od invece di sodio), sia la fase elettrodica (alluminio liquido ad attività unitaria, o invece sodio gassoso a fugacità unitaria). Per i processi di separazione di alluminio e di sodio la differenza tra i valori delle tensioni reversibili standard (rispetto a uno stesso riferimento) è di 0,2 ÷ 0,4 V, essendo più nobile e quindi termodinamicamente favorita al catodo la separazione di alluminio;

b) un termine di depolarizzazione legato al fatto che la separazione di alluminio o di sodio avviene in una fase elettrodica mista (soluzione di sodio in alluminio liquido), rispettivamente del tipo:

$$-\frac{RT}{3F} \ln a_{Al} \quad ; \quad -\frac{RT}{F} \ln a_{Na}$$

dove: R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, F la costante di Faraday, a_{Al} e a_{Na} le attività dell'alluminio e del sodio nella fase elettrodica mista. A causa della solubilità molto piccola del sodio nell'alluminio (all'incirca lo 0,1% a 1000 °C) si può ritenere in tutte le condizioni $a_{Al} \approx 1$ e quindi trascurare il corrispondente termine per il processo di separazione di alluminio. Viceversa, molto rilevante può essere il termine relativo alla separazione del sodio;

c) un termine di polarizzazione di concentrazione derivante dallo scostamento, nelle condizioni attuali di lavoro, dei valori di attività dei donatori di alluminio o di sodio nella regione di elettrolita immediatamente adiacente al catodo dai valori corrispondenti alle condizioni standard. In particolare, nel corso dell'elettrolisi, sia i processi elettrodici (che implicano prevalentemente un impoverimento in donatori di alluminio dello strato limite catodico), sia i processi di trasporto della corrente (che vi determinano invece un accumulo di Na^+) concorrono a snobilitare, rispetto alle condizioni standard, il processo di scarica dei donatori di alluminio e, invece, a nobilitare quello di scarica di Na^+ (in misura stabilita anche dalle circostanze che, nelle condizioni attuali, regolano lo svolgimento dei processi diffusivi e convettivi);

d) un termine di sovratensione elettrodica, che risulta praticamente nullo sia nella separazione di alluminio liquido, sia in quella di sodio in soluzione di alluminio liquido.

Data l'assenza del termine (d) di sovratensione elettrodica, il bilanciarsi della differenza (come si è detto di 0,2 ÷ 0,4 V) tra le tensioni reversibili in condizioni standard (a), può solo derivare dai contributi (b) e (c), tramite variazioni della composizione rispettivamente della fase elettrodica e di quella elettrolitica. Per quanto riguarda la variazione di composizione della fase elettrodica, è da rilevare il fatto che il tenore di sodio nella fase stessa raggiunge ben presto il valore corrispondente alla saturazione. A partire da questo punto il corrispondente contributo alla tensione V_{Na}^R resta costante e il bilanciarsi delle tensioni inerenti ai processi concorrenti ha luogo solo tramite i termini (c) di polarizzazione di concentrazione. Inoltre, la separazione del sodio avviene allora solo in forma gassosa (allontanandosi poi dal catodo in seno al bagno e passando così a zone via via più ricche in donatori di alluminio, il sodio separato in forma gassosa può ridurre l'alluminio presente nei suoi donatori in forma trivalente, producendo alluminio metallico od eventualmente in forma di ossidazione intermedia: è questa un'altra possibile fonte di nebbie, accanto a quella di formazione diretta alla superficie catodica considerata al paragrafo precedente).

Tutti questi effetti, evidenziabili, come si è detto, in condizioni di laboratorio, non sono tuttavia da considerare usuali nelle celle industriali per la produzione di

alluminio (6), dove l'acidità dei bagni di pratico impiego, il tenore sempre abbastanza elevato Al_2O_3 (mai inferiore al 2% anche in condizioni di effetto anodico) e la presenza di CaF_2 , MgF_2 , ecc. da un lato, e dall'altro l'azione uniformatrice della composizione del bagno ad opera dell'agitazione dovuta sia allo sviluppo dei prodotti gassosi anodici sia ai fenomeni elettromagnetici, riducono l'arricchimento in Na^+ nella regione catodica e quindi l'entità della separazione di sodio. Pertanto, nelle condizioni di marcia industriale gli abbassamenti di rendimento di corrente rispetto alla separazione di alluminio non sono usualmente imputabili ai fenomeni qui considerati. D'altra parte, anche in celle industriali tali fenomeni possono giocare un ruolo importante quando la composizione del bagno si allontani dalle condizioni di pratico impiego (ad es. per bagni molto basici, in cui si sono rilevati rendimenti di corrente in alluminio molto bassi), oppure in condizioni di marcia con densità di corrente catodiche molto elevate. Inoltre, nelle condizioni di avviamento delle celle, una separazione di sodio di entità particolarmente rilevante è anche in relazione alla possibilità di penetrazione del sodio stesso (gassoso) nel carbone catodico, con formazione di composti di inserzione (v. par. 1.1.4.). (Sempre nelle condizioni di avviamento è da considerare anche la formazione elettrochimica di carburo di alluminio Al_4C_3 . Peraltro tale composto, in condizioni di marcia normale, potrebbe essere il risultato di una reazione chimica tra l'alluminio separato e il carbone catodico).

1.3. La cella e il suo bilancio termico (4.5.16)

La cella costituisce un sistema nel quale fluiscono in entrata materie prime ed energia elettrica; si trovano in uscita prodotti di reazione e calore. Tenendo conto che l'energia fornita è oltre il doppio del fabbisogno dell'apparato elettrochimico ideale (v. par. 1.2.), rimane un notevole eccesso di energia da disperdere nell'ambiente sotto forma di calore.

La progettazione di una cella è sostanzialmente un problema termico nel quale, per una energia d'ingresso fissata, si devono stabilire le condizioni di smaltimento del calore in eccesso in modo da consentire temperature appropriate all'interno ed all'esterno della cella.

All'interno della cella, il calore viene generato prevalentemente nella zona interelettrodica per effetto Joule e il suo trasferimento verso l'esterno avviene per conduzione e convezione insieme (nell'elettrolita e nel metallo fuso), per sola conduzione (nel barrame, nel carbone elettrodico e nelle pareti) e per trasferimento di materia (emissione di gas anodico ed estrazione di metallo liquido).

L'alluminio fuso ha una conducibilità termica 30 volte più elevata di quella dell'elettrolita e ca. 10 volte maggiore di quella del carbone, tuttavia la quantità di calore rimossa dal metallo per conduzione è trascurabile rispetto a quella rimossa dalle pareti e dai blocchi elettrodici. Il meccanismo principale di rimozione del calore dal deposito di metallo è quindi essenzialmente quello per convezione, che si manifesta col moto di masse fuse. Fenomeni che accentuano i moti dei fusi (ad es. agitazione di origine elettromagnetica) contribuiscono allo

smaltimento del calore. La quantità di calore trasferita verso l'esterno dal metallo è il solo fattore che in pratica può essere variato, essendo correlato all'altezza del deposito.

Anche il bagno elettrolitico (in moto convettivo forzato ad opera del gas anodico) rimuove con lo stesso meccanismo di convezione gran parte del calore prodotto (al contrario un bagno stagnante, per la trascurabile conducibilità termica e per l'assenza del trasporto per convezione, dovrebbe presentare una maggiore difficoltà a smaltire l'eccesso di calore).

Nei canali laterali della cella non c'è produzione di calore, non essendo questa parte interessata al passaggio della corrente. Parte del calore proveniente dalla zona interpolare viene utilizzata per il riscaldamento dei materiali di alimentazione e parte viene trasmessa alle pareti che a loro volta la trasmettono all'esterno. Su di esse si forma un anello di bagno solido che funge da volano termico ed impedisce l'erosione del carbone di sponda (tale anello deve essere tuttavia abbastanza sottile da non pregiudicare l'esercibilità della cella): esso si ispessisce quando il flusso di calore verso l'esterno è eccessivo e si riduce quando il flusso è insufficiente.

La zona anodica produce calore per effetto Joule e per combustione del carbone all'aria, ma in prevalenza trasferisce calore dalla zona interpolare all'esterno, per conduzione attraverso il carbone e le stanghe anodiche. Ovviamente anche nella zona catodica viene generata una certa quantità di calore per effetto Joule, ma prevale la conduzione del calore prodotto nella zona interpolare e trasmesso dall'alluminio fuso ai catodi e da questi all'esterno attraverso i conduttori e la vasca. La conducibilità termica del materiale catodico aumenta con il tempo di esercizio della cella e quindi aumenta anche la dispersione del calore attraverso questo materiale.

Mentre il calore prodotto per effetto Joule nei diversi elementi della cella può essere facilmente calcolato conoscendo le dimensioni del conduttore e la sua resistività elettrica, non altrettanto facile è il calcolo dell'entità del flusso di calore verso l'esterno, essendo la forza motrice della trasmissione del calore un gradiente di temperatura non sempre noto e variabile da zona a zona. Qui di seguito si riportano valori rappresentativi della distribuzione percentuale delle perdite di calore attraverso le diverse parti della cella (150 kA; 0,8 A/cm²):

a) fondo	12%
b) pareti	34%
c) superficie	54%

Si può vedere come le perdite dal fondo della cella siano abbastanza limitate rispetto alla superficie ed alle pareti. Se le prime fossero più rilevanti potrebbero formarsi croste di bagno solido sotto il deposito di alluminio. Come si è già detto, con l'aumentare dell'età della cella le perdite dal fondo aumentano lentamente; le perdite laterali e superficiali variano invece con lo spessore dell'anello e della crosta e sono influenzate da eventi come rottura crosta, alimentazione, effetto anodico.

1.3.1. Condizioni generali di progettazione ed esercizio della cella

La progettazione e le modalità costruttive delle celle de-

vono prevedere conduttori e contatti che portino a cadute ohmiche minime compatibili con i vincoli economici esistenti; la caduta ohmica del bagno $V(d)$ deve essere, anch'essa, minima ma in accordo con una sufficiente generazione di calore e con valori accettabili del rendimento di corrente.

Il modo più semplice per ridurre le cadute ohmiche consiste nell'abbassamento della densità di corrente (salvo indicazione contraria, si farà riferimento sempre alla densità di corrente anodica); ciò produce un miglioramento complessivo del rendimento energetico. Inoltre, dati provenienti da diversi stabilimenti indicano una dipendenza praticamente lineare tra consumo specifico di energia e densità di corrente.

La tendenza prevalente è dunque rivolta alla costruzione di celle ad alto amperaggio (cioè ad alta produttività) e a bassa densità di corrente. Ciò ovviamente comporta la realizzazione di celle aventi superfici anodiche e catodiche sempre più estese. L'uso di grosse unità produttive presenta, da una parte, vantaggi derivanti da un più piccolo rapporto superficie/volume (quindi maggiore efficienza energetica) e dalla riduzione delle difficoltà di esercizio, essendo minore, per uno stabilimento di produzione fissata, il numero di celle da gestire; d'altra parte, celle di grosse dimensioni comportano un incremento degli investimenti la cui accettabilità dipende da circostanze particolari, ma è comunque limitata. La riduzione della densità di corrente, oltre a limiti economici, comporta limiti di carattere fisico: una densità di corrente troppo bassa, infatti, non fornirebbe la quantità di calore necessaria per mantenere il bagno fuso attraverso una realistica coibentazione. La maggior parte degli stabilimenti moderni operano a correnti comprese tra 150 e 180 kA (200 kA costituiscono ancora un'eccezione). La densità di corrente più frequentemente realizzata si aggira sugli $0,65 \div 0,70$ A/cm² (nel par. 1.2. ci si riferisce ad una densità di corrente di $0,67$ A/cm²). L'esercizio di una cella industriale è regolato attraverso pochissimi parametri a disposizione dell'operatore. Infatti, l'intensità di corrente è, entro limiti molto ristretti, fissata, così come lo sono la densità di corrente e le cadute ohmiche fuori del bagno. Il principale parametro operativo rimane dunque la distanza interpolare, e quindi il calore generato per effetto Joule nel bagno elettrolitico. Si tende in pratica ad operare alla minima distanza interpolare, essendo quest'ultima vincolata da una parte al rendimento di corrente (v. par. 1.2.2.) e dall'altra alla quantità di calore necessaria al processo.

L'ambito di variazioni possibile di tale distanza in una cella convenzionale è estremamente ridotto: se si opera con una distanza interpolare troppo piccola si perde in rendimento di corrente e, a causa dei moti nel metallo prodotti per effetto del campo magnetico, la tensione della cella può diventare instabile. La compensazione di questi effetti però non sarebbe da sola sufficiente a consentire piccole distanze interpolari: infatti, si avrebbe come conseguenza un raffreddamento del bagno che, anche se limitato, renderebbe la cella inesercibile. D'altra parte, la gestione di celle a distanza interpolare elevata, richiesta dalla necessità di evitare gli effetti negativi del moto del metallo, innalza eccessivamente la temperatura del bagno, provoca una forte evaporazione e decomposizione dei composti fluorurati, riduce lo spessore dell'anello criolitico (il che ha come conse-

guenza la diminuzione della vita utile della cella per l'accentuarsi dei fenomeni corrosivi).

Un altro parametro sul quale si può operare per controllare, anche se entro limiti contenuti, la situazione termica della cella è il livello del metallo depositato. Quest'ultimo, infatti, ha un ruolo importante nello smaltimento di calore (v. par. precedente) e ad una sua riduzione corrisponde un aumento di temperatura. Al contrario, l'innalzamento del livello di metallo comporta una diminuzione di temperatura per effetto della più elevata capacità della cella di smaltire il calore in eccesso.

Anche il tenore di allumina nel bagno, e quindi la frequenza dell'alimentazione, sono parametri importanti nel controllo delle condizioni termiche del sistema, ma su di essi si può intervenire solo in modo limitato.

1.4. Miglioramenti possibili che portano ad una riduzione del consumo specifico di energia

La Tabella I riassume i principali contributi al consumo specifico d'energia relativamente a celle moderne efficientemente gestite e indica le corrispondenti possibilità di miglioramento immediato ottenibili senza fare ricorso a modifiche sostanziali. Altri contributi non sono stati presi in considerazione (ad esempio, effetti anodici, invecchiamento dei catodi, problemi operativi, ecc.). Si può ammettere che il valore rappresentativo attuale di consumo specifico (sempre con riferimento a stabilimenti moderni) si aggiri sui 15 kWh/kg. Per quanto riguarda il valore potenzialmente raggiungibile (12,2 kWh/kg) si fa l'ipotesi di una corretta riprogettazione

dei conduttori di corrente tale da equilibrare i campi magnetici e di una riduzione della densità di corrente. Questa riduzione deve essere confrontata con l'incremento d'investimento derivante dall'uso di celle a grossa dimensione. Realisticamente è da aspettarsi un consumo specifico più vicino ai 13 kWh/kg che ai 12,2 indicati nella Tabella. Su questo valore esiste, peraltro, un consenso abbastanza ampio tra i produttori di alluminio, secondo quanto risulta da uno studio recente del settore in diversi Paesi (1).

Le modifiche all'impianto per ottenere tale riduzione del consumo specifico di energia si possono introdurre senza difficoltà tecniche di rilievo nel momento della progettazione di nuovi stabilimenti; in impianti già esistenti, invece, sono ovviamente sottoposte a vincoli di ordine tecnico, economico ed operativo. Ad esempio, l'ampliamento delle dimensioni delle celle comporta modifiche di tipo strutturale e sovrastrutturale al cui costo bisogna aggiungere anche quello derivante dalla perdita di produzione. Si può segnalare, indicativamente, che un impianto moderno che opera con amperaggi elevati, e che realizza consumi di 15 ÷ 15,5 kWh/kg, potrebbe raggiungere i 13,5 kWh/kg con investimenti recuperabili in breve termine.

I dati della Tabella I si possono confrontare con quelli di una Tabella analoga pubblicata di recente da Todd della Kaiser Aluminium (2) e qui riprodotta in Tabella II. Questo autore considera il consumo di base uguale a 13,2 kWh/kg, valore abbastanza lontano dall'essere rappresentativo dei consumi industriali anche in impianti moderni. Il miglioramento complessivo possibile porterebbe poi ad un consumo specifico di 11,4 kWh/kg, valore più ottimistico di quello previsto nel

TABELLA I - Analisi delle possibilità di riduzione a breve termine del consumo specifico di energia nell'elettrolisi per la produzione di alluminio.

	Situazione rappresentativa attuale	Miglioramenti possibili
Tensione (V)	4,35	3,80
Tensione reversibile più sovratensione $V_{rev} + V_s$	1,80	1,80
Caduta ohmica nel bagno V(d)	1,70	1,30
Caduta ohmica nel sistema anodico (a)	0,30	0,20
Caduta ohmica nel sistema catodico (b)	0,35	0,30
Caduta ohmica nei conduttori (c)	0,20	0,20
Caduta ohmica fuori bagno $V_{fb} = (a) + (b) + (c)$	0,85	0,70
Rendimento di corrente (%)	90	93
Consumo specifico di energia (kWh/kg Al)	14,4	12,2

TABELLA II - Analisi delle possibilità di riduzione a breve termine del consumo specifico di energia nell'elettrolisi per la produzione di alluminio, secondo Todd (2).

	Situazione rappresentativa attuale	Miglioramenti possibili
Tensione (V)	4,00	3,60
Tensione reversibile V_{rev}	1,2	1,2
Sovratensione V_s	0,65	0,55
Caduta ohmica nel bagno V(d)	1,4	1,25
Caduta ohmica nel sistema anodico (a)	0,2	0,15
Caduta ohmica nel sistema catodico (b)	0,35	0,30
Caduta ohmica nei conduttori (c)	0,2	0,15
Caduta ohmica fuori bagno $V_{fb} = (a) + (b) + (c)$	0,75	0,60
Rendimento di corrente (%)	90	95
Consumo specifico di energia (kWh/kg Al)	13,2	11,4

presente lavoro. La differenza è da attribuirsi ad un diverso criterio di valutazione di alcuni potenziali miglioramenti (ad es. riduzione della sovratensione anodica o della densità di corrente), od a dettagli costruttivi delle celle che variano da un produttore all'altro. Il valore di 11,4 kWh/kg sembra comunque troppo basso e, se effettivamente fosse raggiungibile con modifiche minori, diventerebbe discutibile l'opportunità di considerare cambiamenti di maggior rilievo come per esempio i catodi refrattari o nuovi processi alternativi.

Nel presente lavoro, dunque, si parte dal presupposto che il consumo specifico di energia ottenibile realisticamente con la introduzione delle modifiche tecniche segnalate precedentemente e realizzabili nell'immediato, si aggiri sui 13 kWh/kg.

Benché non ci siano attualmente elementi sufficienti per fissare con un minimo di certezza il consumo raggiungibile con una cella a catodi refrattari, le idee di base sulle quali si appoggia la ricerca e sviluppo di una tale cella meritano di essere approfondite per dimostrare le reali ed effettive possibilità di questa potenziale innovazione. Ciò sarà oggetto della seconda parte del lavoro.

Bibliografia

1. A. BONFIGLIOLI: Policy for energy and materials conservation in relation to the aluminium industry, *Report to the U.K. Science Research Council*, Vols. I and II, Science Policy Research Unit, University of Sussex, Brighton (1979).
2. K. GRJOTHEIM, B.J. WELCH: Impact of alternative processes for aluminium production on energy requirements, *Journal of Metals* 33, n. 9 (1981), pag. 26.
3. J.B. TODD: Energy reduction in Hall-Héroult cells with conventional and special electrodes, *Journal of Metals* 33, n. 9 (1981), pag. 42.
4. R. BACCHIEGA: Elettrolisi per la produzione di alluminio, *Rapporto n. 14-79, Alluminio Italia*, Centro Ricerche Bolzano (1979).
5. P. BARRAND, R. GADEAU (sous la direction de): L'aluminium, Tome 1, *Éditions Eyrolles*, Paris (1964).
6. K. GRJOTHEIM ET AL.: Aluminium electrolysis, the chemistry of the Hall-Héroult process, *Aluminium-Verlag GmbH*, Düsseldorf (1977).
7. K. GRJOTHEIM, B.J. WELCH: Aluminium smelter technology, a pure and applied approach, *Aluminium-Verlag GmbH*, Düsseldorf (1980).
8. B. PANEBIANCO, R. BACCHIEGA: Fenomeni di deformazione del fondo nelle celle di elettrolisi dell'alluminio, *Alluminio-Nuova Metallurgia* 35, n. 2 (1966), pag. 69.
9. H. LATREILLE: Action chimique et physico-chimique des métaux alcalins sur le carbone, *Electrochimica Metallorum* 4, n. 2 (1969), pag. 111.
10. W.E. HAUPIN: Cathode voltage loss in aluminium smelting cells, *Aluminium* 52, n. 7 (1976), pag. 446.
11. B. MAZZA, P. PEDEFERRI, G. RE: Hydrodynamic instabilities in electrolytic gas evolution, *Electrochimica Acta* 23, n. 2 (1978), pag. 87.
12. R. BACCHIEGA, A. LAMA: Dissipation of energy, distribution of electric current in the metal fused on the cathode, and duration of the carbon lining in the electrolysis of aluminium, *ICSOPA-AIM conference on new processes in aluminium production*, Cagliari, September 1979, *Travaux de l'ICSOPA No. 16*, Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, Zagreb (1981), pag. 227.
13. M. FERBER: Influence de la distance interpolaire sur le rendement Faraday dans l'électrolyse de l'aluminium, *Alluminio-Nuova Metallurgia* 34, n. 9 (1965), pag. 453.
14. M. ROLIN: Le procédé Héroult, étude de l'électrolyse, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, Villeurbanne (1977).
15. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: Comportamento anodico e catodico di elettrodi di alluminio fuso in bagni criolitici, *Electrochimica Metallorum* 1, n. 2 (1966), pag. 217.
16. R. BACCHIEGA, P. MONTINI: Le correnti termiche nei forni, loro influenza sull'elettrolisi dell'alluminio e sul rendimento di corrente, nuovi isolamenti correttivi, *Rapporto n. 26-73, Alluminio Italia*, Centro Ricerche Bolzano (1973).

Testo pervenuto il 13.12.1982