

ALTERNATIVE AL PROCESSO ELETTROLITICO HALL/HEROULT PER LA PRODUZIONE
DI ALLUMINIO PRIMARIO

B. Mazza, P. Pedferri, L. Piras, A. Saliu

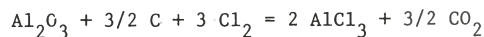
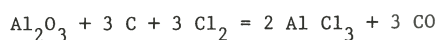
Come è noto, l'industria dell'alluminio necessita di una grande quantità di energia elettrica; tuttavia, per quanto concerne innovazioni e cambiamenti, è realistico pensare che, per produzione su larga scala, almeno entro il prossimo decennio, non vi siano alternative valide alla tecnologia esistente, poiché la ricaduta industriale dei nuovi processi attualmente allo studio dovrebbe avvenire oltre detto periodo. La ricerca si muove quindi su due linee differenti:

- a) miglioramento della tecnologia esistente con interventi atti ad ottimizzare il rendimento dei processi oggi utilizzati: Bayer per l'ottenimento di allumina pura dal minerale (bauxite) ed Hall/Héroult per l'estrazione elettrolitica dell'alluminio dall'allumina;
- b) messa a punto di processi alternativi a quello Hall/Héroult o anche sostituzione dell'insieme dei processi Bayer + Hall/Héroult.

Nella presente memoria sono illustrati appunto i principali processi alternativi attualmente oggetto di sperimentazione, con l'intento di evidenziarne le caratteristiche e lo stato dell'arte. In particolare, nello schema di figura 1 sono considerati alcuni processi a partire dal minerale (ancora la bauxite), i quali comportano sempre uno stadio finale di elettrolisi, pur essendo caratterizzati da differenti composti intermedi da sottoporre all'elettrolisi stessa (e cioè: cloruro di alluminio e solfuro di alluminio invece di allumina); di tali processi si riferisce nella prima parte della memoria. Un'altra possibilità è la riduzione carbotermica dell'allumina o del minerale (ad es. la leucite, come indicato in figura 2), e di essa si riferisce nella seconda parte.

1.1 ELETTROLISI DEL CLORURO DI ALLUMINIO
PROCESSO ALCOA

Sia l'allumina che i minerali contenenti allumina, in presenza di carbonio e cloro ed a temperatura intorno agli 800°C possono essere convertiti in cloruro di alluminio secondo le reazioni:



Prof. Bruno Mazza, Prof. Pietro Pedferri, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico di Milano.

Ing. Leonardo Piras, Ing. Antonio Saliu, Alluminio Italia SpA, Portoscuso (CA).

Il metallo può poi essere ottenuto per elettrolisi del cloruro di alluminio in bagno di cloruri anziché di fluoruri fusi.

Sebbene conosciuto da tempo (si possono citare al riguardo i tentativi dell'Alusuisse nel periodo intorno alla prima guerra mondiale), il procedimento appena descritto è stato sviluppato fino a una scala semindustriale solo nella seconda metà degli anni '70 da parte dell'Alcoa [1] con la costruzione di un impianto da 15.000 t/anno di alluminio.

Un punto estremamente innovativo del processo Alcoa è rappresentato dal disegno della cella di elettrolisi (Ved. fig. 3). Essa è infatti del tipo multicella, cioè contiene un gran numero (20-30) di elettrodi bipolari di grafite impilati l'uno sull'altro alla distanza (mantenuta da appositi distanziatori refrattari infrapposti) di circa 1 cm. Una composizione tipica dell'elettrolita è la seguente: 5% di AlCl_3 , 53% di NaCl , 42% di LiCl (in peso); la temperatura di esercizio è di circa 700°C; la densità di corrente può variare da 0,8 a 2,3 A/cm².

Il livello del bagno durante il funzionamento è mantenuto al di sopra dell'anodo più alto. Sulla sommità della cella vi è un coperchio con delle aperture per l'introduzione di cloruro di alluminio e dei cloruri alcalini, nonché per l'estrazione dell'alluminio (tramite un dispositivo di aspirazione) e per l'allontanamento continuo del cloro gassoso che viene rimesso in ciclo a produrre il cloruro di alluminio.

La conformazione degli elettrodi permette al cloro gassoso di uscire solo da un lato dello spazio interpolare. Questo obbliga l'elettrolita e l'alluminio liquido ad un movimento ben definito tra gli elettrodi, per cui nella cella si ha un moto circolare dell'elettrolita che provoca un apporto continuo di elettrolita fresco nella zona interpolare. L'alluminio formatosi scende in controcorrente al cloro gassoso e si raccoglie sul fondo della cella in una vasca di grafite.

Poiché l'alluminio liquido non si raccoglie sulla superficie dei catodi, il problema della variazione della distanza interpolare non sussiste, come pure quello dei moti del metallo in conseguenza di forti campi magnetici. Poiché gli anodi non reagiscono col cloro, non si consuma materiale carbonioso e non si formano gas anodici contenenti fluoruri.

Nonostante che la tensione reversibile di decomposizione del cloruro di alluminio (secondo la: $\text{AlCl}_3 = \text{Al} + 3/2 \text{Cl}_2$) sia di circa 1,85 V a 700°C, e quindi considerevolmente più elevata

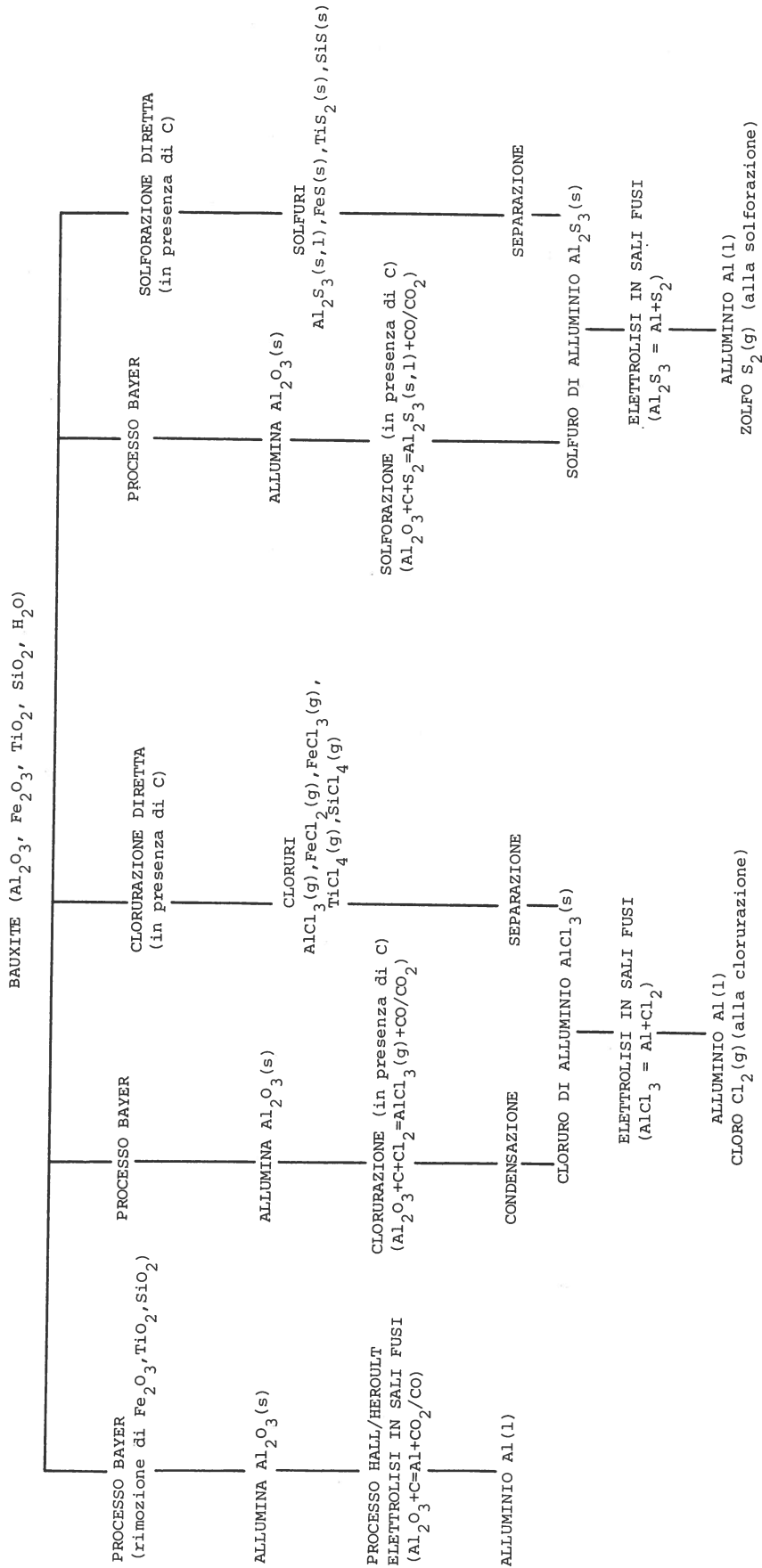


Fig. 1 - Indicazione schematica di alcuni processi per la produzione di alluminio da bauxite alternativi a quello tradizionale Bayer + Hall/Hérault. s = solido, l = liquido, g = gassoso.

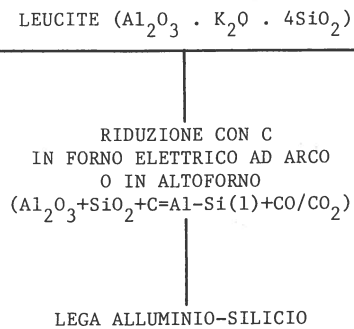


Fig. 2 - Schema del processo di riduzione carbo-termica di minerali silico-alluminosi per la produzione di lega alluminio-silicio.

degli 1,1 V corrispondenti alla tensione reversibile del processo Hall/Héroult (decomposizione elettrolitica dell'allumina utilizzando anodi consumabili di carbone, secondo la: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C} = 2 \text{Al} + 3/2 \text{CO}_2$, a circa 1000°C); la tensione di cella (elementare) con il processo Alcoa risulta in definitiva più bassa: 2,9 V contro 4,3 V, grazie al miglior disegno della cella stessa (minori cadute ohmiche nel bagno e negli elettrodi). A parità di rendimento di corrente (90%), il consumo specifico di energia nel solo stadio di elettrolisi del processo Alcoa scende a 9-10 kWh/kg Al, a fronte dei 14-15 kWh/kg attuali e comunque dei circa 13 kWh/kg raggiungibili in condizioni limite con la tecnologia Hall/Héroult più perfezionata (compensazione dei campi magnetici, celle di elevato amperaggio e grandi dimensioni, automazione spinta, alimentazione continua dell'allumina).

Lo schema completo del processo Alcoa è riportato in figura 4. Se nella fase di carbochlorurazione si parte, anziché da allumina pura, da minerali (tipo bauxite) contenenti anche altri ossidi metallici, essi pure risulteranno clorurati e il cloruro di alluminio formato dovrà essere separato dagli altri cloruri (ad es. di ferro, silicio, titanio), tutti allo stato gassoso, mediante condensazione frazionata o altri metodi.

Dopo un periodo di marcia iniziale di durata significativamente lunga, il processo Alcoa sembra avere incontrato difficoltà tecnologiche non facilmente superabili, in particolare connesse con la corrosione dei materiali. La prevista espansione della capacità produttiva dell'impianto (nel progetto iniziale si ipotizzavano addirittura le 300.000 t/anno!) non si è realizzata. In definitiva, sussistono ancora forti dubbi su diversi aspetti tecnici ed economici per poter prevedere lo sviluppo commerciale di questo processo nel breve-medio periodo (meno di dieci anni).

1.2 ELETTROLISI DEL SOLFURO DI ALLUMINIO

Gli studi su di un processo alternativo per la produzione dell'alluminio che utilizzi il solfuro di alluminio come prodotto intermedio sono ancora a livello esplorativo e la sperimentazione a scala di laboratorio [2,3]. Tale processo dovrebbe prevedere uno stadio di solforazione dell'allumina in presenza di carbonio a temperature intorno ai 1100°C (per separare il solfuro di

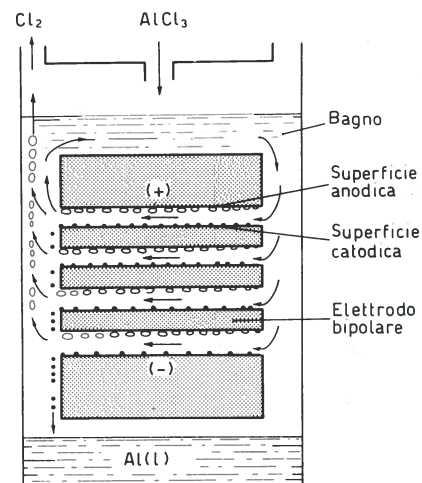


Fig. 3 - Schema di principio della cella Alcoa ad elettrodi bipolari per l'elettrolisi del cloruro di alluminio.

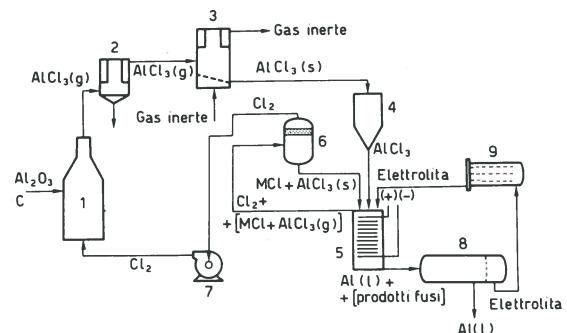
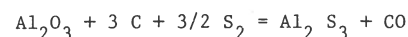


Fig. 4 - Schema del processo Alcoa per la produzione di alluminio mediante carbochlorurazione dell'allumina ed elettrolisi del cloruro di alluminio.

1: reattore di carbochlorurazione; 2: filtro; 3: desublimatore; 4: silo cloruro di alluminio; 5: cella di elettrolisi; 6: condensatore; 7: ventilatore; 8: decantatore; 9: filtro.

MCl = cloruri alcalini.

alluminio fuso), essenzialmente secondo la reazione:



seguito da uno stadio di elettrolisi del solfuro di alluminio in bagno di cloruri fusi.

La tensione reversibile di decomposizione del solfuro di alluminio (secondo la: $\text{Al}_2\text{S}_3 = 2\text{Al} + 3/2 \text{S}_2$) è la più bassa rispetto a quelle degli altri composti intermedi considerati (allumina e cloruro di alluminio), e vale poco meno di 1 V a 700°C . Con riferimento a un disegno del tipo multicella Alcoa ad elettrodi bipolari, com-

patibile con una tensione di cella (elementare) dell'ordine di 2,5 V, ed assumendo ancora un valore del rendimento di corrente del 90% (peraltro difficilmente conseguibile in questo caso), il consumo specifico di energia elettrica potenzialmente raggiungibile scende intorno agli 8 kWh/ kg Al.

Altri vantaggi della solforazione sulla clorurazione (sempre in presenza di carbonio) si rilevano quando si parta direttamente da minerale (tipo bauxite) anzichè da allumina. A temperature intorno ai 1100°C il solfuro di alluminio fuso può infatti essere separato dagli altri solfuri (di ferro, titanio, silicio) solidi più facilmente di quanto non si possa per la separazione del cloruro di alluminio dalla miscela gassosa degli altri cloruri (in particolare è difficile rimuovere il cloruro di ferro). Inoltre, l'eccesso di zolfo consumato nella formazione degli altri solfuri è sensibilmente inferiore (con riferimento al kg di alluminio prodotto) al corrispondente eccesso di cloro consumato nella formazione degli altri cloruri (e, in aggiunta, il costo del cloro è più elevato di quello dello zolfo). Infine, i volumi di reattore in gioco sono inferiori per la solforazione, che dà luogo a solfuri solidi o liquidi, rispetto alla clorurazione, che invece dà luogo a cloruri gassosi.

2. RIDUZIONE CARBOTERMICA

La produzione dell'alluminio primario e delle sue leghe mediante processi di riduzione carbotermica è da tempo studiata (Ved. rif. [4] per una esauriente rassegna): oltre a consentire l'impiego di materie prime alternative alla bauxite (argille, leucite, ed altre), potrebbe permettere risparmi energetici rispetto all'attuale processo Bayer + Hall/Hérout e richiederebbe costi di investimento inferiori a quelli necessari per impianti di elettrolisi di pari potenzialità. A quanto detto, va aggiunto che la tecnologia di riduzione in forno elettrico ad arco (Ved. schema in fig. 5) è oggi sufficientemente sviluppata e collaudata.

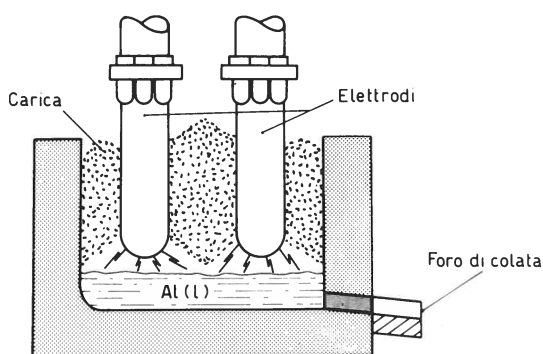
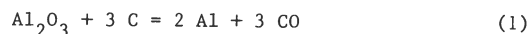


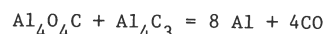
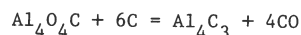
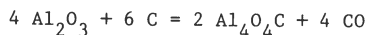
Fig. 5 - Schema di principio di un forno elettrico ad arco per la riduzione in presenza di carbone dell'allumina o di minerali di alluminio. Il forno trifase è dotato di tre elettrodi situati ai vertici di un triangolo equilatero (due soli mostrati nel disegno).

2.1 RIDUZIONE DIRETTA DI ALLUMINA AD ALLUMINIO

La riduzione diretta dell'allumina ad alluminio si suppone avvenga secondo la reazione:



che nella realtà si realizza per stadi successivi:



con una temperatura di produzione del metallo (liquido) intorno a 2100°C.

A tale temperatura, l'energia teorica richiesta per la riduzione dell'ossido (corrispondente alla variazione di entalpia ΔH° associata alla reazione (1), aumentata dell'energia necessaria per il riscaldamento dei reagenti Al_2O_3 e C) risulta superiore di circa il 40% a quella del processo Hall/ Héroult (riferita quindi alla reazione: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C} = 2 \text{Al} + 3/2 \text{CO}_2$ e alla temperatura di circa 1000°C; come è noto, quest'ultima vale 6,3 kWh/kg Al). Per contro, la superiore efficienza energetica dell'arco di un forno elettrico di riduzione, rispetto all'elettrolisi, potrebbe rendere i due processi non molto dissimili come consumo effettivo di energia. Ci sono però problemi di altro tipo che si frappongono allo sviluppo del processo di riduzione carbotermica dell'allumina.

Alla temperatura di 2100°C, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_4C_3 coesistono in miscela fusa, con l'ossicarburo decomposto e con conseguenti difficoltà al realizzarsi dello stadio finale di produzione del metallo. Inoltre, la diversa densità di tale miscela fusa (più elevata), rispetto a quella del metallo, determina la loro separazione e stratificazione. Il calore prodotto dall'arco viene così assorbito in gran parte dal metallo fuso (sovrastante) che vaporizza, con perdite non trascurabili nei gas di scarico, mentre solo una piccola frazione di esso arriva alla zona sottostante ed è utilizzata per la riduzione dell'ossicarburo fuso, con evidente innalzamento dei valori del consumo energetico. Ed ancora: a 2100°C l'alluminio contiene disciolto del carbonio (in rapporto atomico di circa il 15%), che nel successivo raffreddamento precipita come Al_4C_3 , rendendo così inutilizzabile circa un terzo del metallo con conseguente necessità di una ulteriore fase di separazione per il suo recupero. Ciò, anche se di fatto potrebbe non essere limitativo per il processo, richiederebbe comunque un'ulteriore impiego di energia.

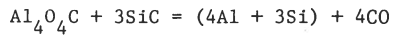
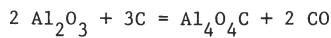
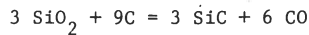
Intorno agli anni '60 soprattutto l'Alcoa e la Pechiney hanno studiato la riduzione diretta dell'allumina; tuttavia essa è stata successivamente abbandonata, in quanto ritenuta antieconomica. Anche se attualmente, peraltro a livello di laboratorio, sono ancora in corso ricerche su questo processo, non è prevedibile una sua futura applicazione industriale.

2.2 RIDUZIONE DI SILICATI DI ALLUMINIO PRODUZIONE DI LEGA ALLUMINIO-SILICIO

La riduzione degli ossidi di alluminio in miscela con altri ossidi risulta termodinamicamente favorita rispetto a quella dell'allumina pura, in conseguenza del più basso valore dell'attività del metallo nella lega fusa.

La riduzione ad una lega alluminio-silicio partendo da minerali silico-alluminosi si può pensa-

re avvenga secondo i seguenti stadi:



ad una temperatura prossima ai 2000°C.

La presenza del silicio nella lega riduce la solubilità del carbonio e quindi dovrebbe limitare la produzione di carburi durante il raffreddamento (si ricorda ancora che alla temperatura di 2100°C la solubilità di C in Al è \approx 15% come rapporto atomico, mentre quella di C in Si è praticamente nulla).

La produzione di una lega alluminio-silicio può realizzarsi seguendo due differenti tecniche:

a) riduzione in forno elettrico ad arco;
b) riduzione in altoforno. (E' da rilevare che, in quest'ultimo caso, la generazione di notevoli quantità di calore ad alta temperatura per sola combustione del carbone comporta rilevanti quantità di CO prodotto, con conseguente basso valore del rendimento di combustione. Allo scopo di migliorare il rendimento globale del processo, sarebbe vantaggioso preriscaldare sia il combustibile che il comburente e poter impiegare in utenze a valle del processo il CO formato. Va inoltre sottolineato che le grandi quantità di gas prodotte, nel loro movimento all'interno ed in uscita dal forno, trascinano vapori di Al e Al_2O_3 , con conseguente diminuzione di efficienza).

Ricerche e studi sulla riduzione dei minerali silico-alluminosi sono stati condotti in URSS già nel 1928 - 29, e nel 1939 si è prodotta su scala industriale una lega alluminio-silicio per riduzione elettrotermica del caolino; tale lega subiva un successivo arricchimento con alluminio elettrolitico. Negli anni 1960-65 l'Alcan, nel periodo 1960-70 la Reynolds, ed ancora tra il 1977 e l'81 l'Alcoa si sono occupate della fattibilità industriale del processo. Quest'ultima società, in collaborazione con l'ERDA, ha sviluppato le proprie campagne di ricerca partendo da un processo puramente carbotermico, per arrivare successivamente alla riduzione in forno elettrico, soluzione che pare abbia consentito un miglior controllo del processo medesimo. Anche i produttori giapponesi (Mitsui ed altri), con il patrocinio governativo, stanno attualmente occupandosi dell'argomento con ricerche su scala pilota in un impianto tipo altoforno per la produzione di una lega alluminio-silicio ottenuta da riduzione, con coke, di argilla (alla quale è aggiunta una piccola quantità di bauxite). Nell'ambito di un progetto di ricerca della Comunità Economica Europea, l'Alluminio Italia ha recentemente costruito nel proprio stabilimento di Portovesme (CA) un impianto pilota per la produzione di lega alluminio-silicio, da ottenere mediante riduzione elettrotermica della leucite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$) (processo precedentemente indagato a livello di laboratorio [5]). In figura 6 è riportato lo schema di tale impianto. Il forno impiegato per la riduzione della carica, costituita da leucite e carbone, è

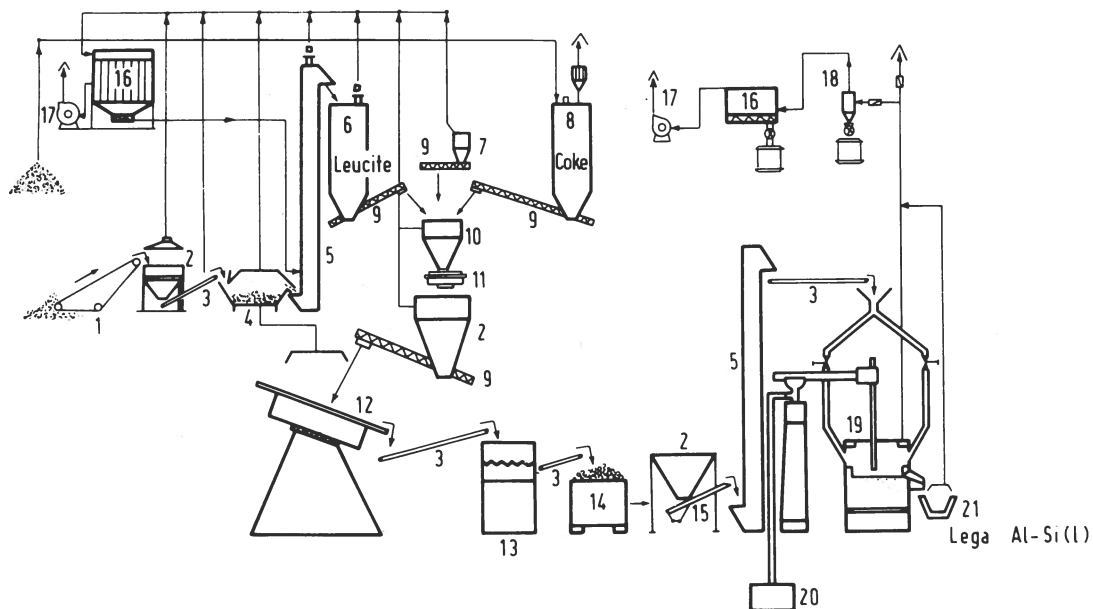


Fig. 6 - Schema dell'impianto pilota dell'Alluminio Italia per la produzione di lega alluminio-silicio mediante riduzione elettrotermica della leucite.

1: braccio raschiante; 2: tramoggia; 3: nastro trasportatore; 4: mulino a palle; 5: elevatore a tazze; 6: silo leucite; 7: silo argilla; 8: silo coke; 9: coclea estrattrice; 10: sistema di pesatura; 11: miscelatore; 12: pelletizzatore; 13: essiccatore; 14: contenitore; 15: alimentatore vibrante; 16: filtro a maniche; 17: ventilatore; 18: ciclone; 19: forno elettrico ad arco; 20: sistema di regolazione elettrodi; 21: crogiolo di raccolta lega alluminio-silicio.

Tabella I - Consumi energetici nella produzione di alluminio mediante diversi processi [2].

Processo	Energia elettrica (kWh/kg Al)	Energia elettrica espressa in energia primaria (o) (GJ/tAl)	Energia termica (oo) (GJ/tAl)	Carbone, espresso in energia equivalente (ooo) (GJ/tAl)	Energia totale (GJ/tAl)
Bayer + +elettrolisi Al_2O_3 (Hall/Hérault)	17,6	196	61	15(0,45)	272
Bayer + +clorurazione Al_2O_3 +elettrolisi $AlCl_3$ (Alcoa)	10,0	111	50-53	11+20(0,33-0,6)	172-184
Bayer + +solforazione Al_2O_3 +elettrolisi Al_2S_3	8,1	90	59-66	12-16(0,36-0,48)	161-172
Solforazione bauxite + elettrolisi Al_2S_3	8,1	90	21-26	28(0,84)	139-144
Riduzione carbotermica leucite in forno elettrico ad arco (oooo)	15,0	166	0	35(1,05)	201

(o) Rendimento di generazione dell'energia elettrica a partire dai combustibili primari assunto pari al 32,5%.

(oo) Energia termica richiesta per il processo Bayer: 50 GJ/tAl. Rendimento di utilizzo (reazioni endotermiche e riscaldamento dei reagenti) e di recupero (reazioni esotermiche) del calore assunto pari al 50%.

(ooo) Potere calorifico: 33,5 MJ/kgC. Tra parentesi il consumo di carbone in kg/kg Al.

(oooo) Dati preliminari Alluminio Italia per kg di lega Al-Si. Consumo di carbone così ripartito: 1 kg/kg lega Al-Si come carica e 0,05 kg/kg lega Al-Si come elettrodi.

un forno elettrico trifase ad arco, con potenzialità di 2 t/giorno di lega alluminio-silicio, potenza di inserzione 1500 kVA, elettrodi di grafite, massima corrente d'elettrodo 7,3 kA, campo di tensioni secondarie 40 - 180 V. Le prove finora condotte, oltre a consentire un miglioramento delle tecniche di esercizio del processo, stanno permettendo una più chiara analisi della sua fattibilità industriale. Anche se ancora in fase di verifica, le prime indicazioni parrebbero confermare i consumi energetici previsti, confrontabili con quelli dell'elettrolisi nel processo Hall/Hérault (Ved. tabelle I e II).

Qualche considerazione deve essere fatta per quanto concerne gli investimenti necessari alla installazione di un impianto per la riduzione carbotermica, investimenti che sembrerebbero inferiori rispetto ai circa 0,7-1 milioni di lire per t di capacità produttiva annua necessari per impianti Bayer della potenzialità di $(1-2) \times 10^6$ t/anno di Al_2O_3 , ed ai 5-7 milioni di lire sempre per t di capacità produttiva annua richiesti per impianti di elettrolisi aventi potenzialità intorno alle 150.000 t/anno di alluminio. I processi qui descritti, oltre a consentire lo impiego di materie prime diverse dalla bauxite, permetterebbero di sostituire completamente sia il processo Bayer, sia quello Hall/Hérault, con una ulteriore fase di estrazione dell'alluminio dalla lega. Mentre il progetto Mitsui persegue l'ottenimento del metallo puro, quello dell'Alluminio Italia ha l'obiettivo di affiancare ed eventualmente sostituire (previo arricchimento della lega) il processo Bayer + Hall/Hérault limitatamente alla produzione di leghe alluminio-silicio da fonderia, base di numerosi prodotti ad ampio mercato, obiettivo quest'ultimo che ha buone possibilità di successo.

3. IMPATTO ENERGETICO DELLE DIVERSE ALTERNATIVE CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Nelle tabelle I e II sono riportati i consumi energetici nella produzione di alluminio mediante diversi processi, secondo alcune valutazioni desunte dalla letteratura [2,6,7].

Pur rimarcando la limitazione derivante dalla scarsa disponibilità di dati che non consente ancora un paragone delle diverse alternative in un coerente quadro di riferimento desumibile dalla applicazione di un adeguato modello di analisi energetica di processo [8,9], possono farsi le seguenti considerazioni:

- non sono certamente da attendersi nei diversi casi variazioni sostanziali nell'energia teorica richiesta per la riduzione degli ossidi di alluminio, essendo praticamente identici i reagenti e i prodotti finali di reazione;
- è invece importante evidenziare la diversa efficienza con la quale l'energia necessaria alla riduzione è trasferita ai reagenti nei diversi casi, dipendendo tale efficienza sia dalla forma (elettrica, termica, ecc.) che dalle condizioni (ad es. temperatura) nelle quali l'energia è fornita;
- oltre a considerare l'impatto energetico delle diverse alternative, è poi necessario tenere nel debito conto i luoghi, le movimentazioni e le interdipendenze di carattere geopolitico relative all'approvvigionamento ed alla fornitura delle materie prime (presenti o meno sul territorio nazionale, ecc.);
- infine, per un confronto che sia il più completo possibile, va attentamente valutato il diverso costo di costruzione degli impianti atti a realizzare i differenti processi.

Tabella II - Consumi energetici nella produzione di alluminio mediante diversi processi [6].

Processo	Energia (GJ/tAl)
Bayer + +elettrolisi Al_2O_3 (Hall/Hérault)	45 <u>140</u> (13,0) (o) 220 (oo)
Bayer + +clorurazione Al_2O_3 + +elettrolisi $AlCl_3$ (Alcoa)	45 20 <u>105</u> (9,6) (o) 170
Clorurazione bauxite + +elettrolisi $AlCl_3$	70 <u>105</u> (9,6) (o) 175
Bayer + +solforazione Al_2O_3 + +elettrolisi Al_2S_3	45 35 <u>105</u> (9,6) (o) 185
Riduzione carbotermica leucite in forno elettrico ad arco (ooo)	200 (15,0) (o)

(o) Energia elettrica espressa in energia primaria (rendimento di generazione assunto pari al 33%). Tra parentesi il consumo di energia elettrica in kWh/kgAl.

(oo) Compresa anche l'energia equivalente al consumo degli anodi e quella necessaria per la loro preparazione, complessivamente valutate in 35 GJ/tAl.

(ooo) Dati preliminari Alluminio Italia per kg di lega Al-Si.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. GRJOTHEIM, C. KROHN, H. ØYE: La produzione di alluminio da cloruro di alluminio. Esame critico dei procedimenti Toth e Alcoa. "Alluminio", vol. 45, n. 2, pag. 101-103, febbraio 1976.
- [2] R.O. LOUTFY, R. KELLER, G.M. COOK: Preliminary thermodynamic assessment of processes to produce aluminum using aluminum sulfide as an intermediate product. Contract Argonne National Laboratory - U.S. Department of Energy W-31-109-Eng-38, Rapporto Argonne National Laboratory ANL/OEPM-78-5, settembre 1979.
- [3] N.Q. MINH, R.O. LOUTFY, N.P. YAO: The electrochemical behavior of Al_2S_3 in molten $MgCl_2+NaCl+KCl$ eutectic. "Journal of Electroanalytical Chemistry", vol. 131, pag. 229-242, 1982.
- [4] K. MOTZFELDT: Carbothermic reduction of alumina. ICSOBA-AIM Conference "New Processes in Aluminium Production", Cagliari, settembre 1979. Travaux de l'ICSOBA No. 16, pag. 145-160, Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, Zagreb, 1981.
- [5] M.F. LANDI: Study on the behaviour of alkali aluminium silicates in the carbothermic reduction process. ICSOBA-AIM Conference "New Processes in Aluminium Production", Cagliari, settembre 1979. Travaux de l'ICSOBA No. 16, pag. 53-63, Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, Zagreb, 1981.
- [6] K. GRJOTHEIM, B. WELCH: Impact of alternative processes for aluminum production on energy requirements. "Journal of Metals", vol. 33, n. 9, pag. 26-32, settembre 1981.
- [7] Z. BLAZEVIC: Les effets énergétiques pendant l'introduction des procédés nouveaux pour la production d'aluminium. ICSOBA-AIM Conference "New Processes in Aluminium Production", Cagliari, settembre 1979. Travaux de l'ICSOBA No. 16, pag. 219-225, Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, Zagreb, 1981.
- [8] A. BORRONI, C.M. JOPPOLO, B. MAZZA, G. NANO, D. SINIGAGLIA: Energy analysis of electric arc furnace steelmaking process and practical application to five plants located in Lombardy. "La Metallurgia Italiana", vol. 73, n. 6, pag. 251-263, giugno 1981.
- [9] A. BORRONI, C.M. JOPPOLO, B. MAZZA, G. NANO, D. SINIGAGLIA: Criteri energetici per la valutazione di diverse soluzioni tecnologiche e operative adottate nelle miniacciaierie. "La Fonderia Italiana", vol. 31, n. 7-8, pag. 216-222, luglio-agosto 1982.