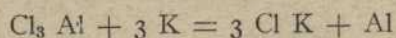


LA FABRICACIO DE L'ALUMINI*

L'alumini, el més lleuger dels metalls, fou obtingut per primera vegada per OERSTED, en 1824, per mitjà de la reacció entre el clorur d'alumini i el potassi:



WÖHLER perfeccionà aquesta reacció i obtingué alumini en quantitat suficient per a determinar les seves propietats, i SAINTE CLAIRE-DEVILLE la féu semi-industrial, substituint el potassi pel sodi i posant alumini al mercat a preus molt més baixos. Altres investigadors treballaren també en l'obtenció de l'alumini amb resultats més o menys satisfactoris; entre ells cal esmentar BUNSEN, H. ROSE, PERCY, BRADLEY i els germans COWLES que obtenien una al·ligació d'alumini i ferro, o alumini i coure, en un forn elèctric on fonien junts alumina, carbó i coure o ferro. MINET, treballà, també, en un procediment molt semblant al de HÉROULT, però amb escalfament exterior independent del corrent.

Malgrat de tots els esforços realitzats els resultats obtinguts eren, encara, força migrats: però, a conseqüència dels treballs realitzats les coses havien arribat a un punt que, segons digué el mateix HÉROULT en un Congrés de Mines i Metallúrgia celebrat a París, "*l'invention était dans l'air*", i així fou que, quasi simultàniament, Paul L. V. HÉROULT a França i Charles Martin HALL a Nordamèrica, tots dos ben joves, arribaren a posar a punt uns procediments d'obtenció de l'alumini que, en les seves línies generals, eren idèntics. Aquest procediment, consistent en l'electròlisi d'una barreja d'alúmina i criolita foses, és el que, avui encara, amb perfeccionaments més de detall que de fons, s'usa a tot arreu d'una manera exclusiva.

A continuació procurarem descriure les distintes fases de la fabricació de l'alumini, segons els procediments correntment emprats.

ALÚMINA.

És la primera matèria més important i s'obté per purificació de la bauxi-

* Conferència donada per l'autor a la "Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques".

ta, que és un hidrat d'alumini natural que es troba abundant en molts països. A França, en la regió dels Alps (Ariège, Var, Hérault, etc.), n'hi ha importants jaciments que subministren una tercera part del consum mundial.

La producció actual per països pot evaluar-se com segueix:

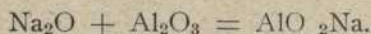
França... ..	650.000 tones
Guaiana anglesa i holandesa	350.000 "
Estats Units	350.000 "
Hongria	350.000 "
Itàlia	150.000 "
Jugoslàvia... ..	50.000 "
Diversos (Irlanda, Grècia, Rumania, etc.)	50.000 "
<hr/>	
Total	1.950.000 tones

La bauxita conté, ordinàriament, 60 % d'alúmina, podent arribar fins al 80 %, i té com a impureses, de 2 a 10 % de Si O_2 , 10 a 25 % de $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, i a 2 % de Ti O_2 i 10 a 15 % d'aigua.

Per a l'obtenció de l'alúmina, el percentatge d'aquesta no ha de baixar de 57 %, ni el de Si O_2 ésser superior a 3 %, admetent-se, en canvi, de 16 a 17 % de $\text{Fe}_2 \text{O}_3$.

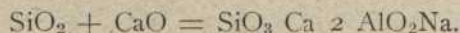
Els procediments de purificació de la bauxita tenen per base el tractament d'aquesta amb sosa, la qual cosa es pot fer per via seca o per via humida.

El procediment per via seca o per fusió que s'utilitza a Lautawerk, a Alemanya, és el següent: La bauxita en brut es redueix a una pols molt fina, per mitjà de molins de boles i es barreja amb sosa calcinada i calç. Aquesta barreja és portada a grans forns rotatoris de 60 a 70 m de llarg, per l'estil dels utilitzats en la indústria del ciment, on es sotmet a una temperatura d'uns 1.800° C. Per descomposició del carbonat sòdic, es desprèn carbònic, el qual és recollit i per mitjà d'una tuberia adequada, és utilitzat en una fase posterior de la fabricació. L'òxid sòdic restant es combina amb l'òxid alumínic en què es converteix l'hidrat alumínic, havent-se prèviament calculat les quantitats perquè per a 1 a 1.2 mols de Na_2O , en correspongui un de Al_2O_3 amb l'objecte de formar, no l'aluminat normal (AlO_3Na_3), sinó el metaaluminat (AlO_2Na):



el qual és soluble.

L'addició de calç depèn del contingut en anhídrid silícic perquè pugui tenir lloc la reacció



i es formi silicat càlcic insoluble.

S'obté per 1 mol d'alúmina soluble en l'aigua, 1.35 Na₂O soluble.

Es mol la massa fosa obtinguda i es sotmet tot seguit a la lixiviació, la qual s'ha de fer amb la major rapidesa possible, en uns 10 minuts; del contrari, l'aluminat, especialment en presència de residu insoluble, comença a descomposar-se. Per a evitar això, amb la consegüent insolubilització de l'alúmina, s'afegeix a l'aigua de dissolució la sosa necessària perquè la relació Al₂O₃ : Na₂O, pugi de 1 : 1.35 a 1 : 1.8.

La lixiviació es fa en un cubell de fusta amb la solució càustica escal-fada a l'ebullició per vapor, obtenint-se un lleixiu d'uns 35° Bé que als 10 minuts es filtra. De vegades, surt tenyit de color groc pel cromat alcalí format a partir de l'òxid de crom que tenia la bauxita.

La solució, que conté la major part de l'alúmina en forma de metaaluminat, se separa dels fangs rojos, o residu insoluble, en grans filtres-pressa. Aquests fangs rojos contenen tot el ferro en forma d'hidròxid, un 10 a 12 % de Al₂O₃ i una mica d'àcid titànic. Tenen aplicacions limitadíssimes; d'ací que se'ls hagi de considerar com un residu de fabricació.

La solució filtrada i clara, és portada a grans dipòsits cilíndrics de 12 a 16 m d'alçada per 6 a 8 m de diàmetre, provistos de dispositiu helicoidal d'agitació, en els que s'usa el procediment de BAYER per a obtenir la precipitació de l'hidròxid alumínic, segons el qual la solució ha de contenir 60 grams d'alúmina per litre per a una relació molecular de 1 Al₂O₃ : 1.75 a 1.85 Na₂O que té la solució, segons havem vist.

La precipitació es realitza "excitant" la solució amb una mica d'hidròxid alumínic cristallí procedent d'una operació anterior (l'obtingut d'altra manera, no serveix). En un parell de dies, precipita un 60 % del contingut total d'alúmina de la solució, en forma cristal·lina, fàcil de rentar.

El precipitat se separa del reste de la solució que conté encara 40 % d'alúmina, en filtres d'aspiració, de forma cilíndrica, a l'interior dels quals s'hi fa el buit i on passa tot el líquid, separant l'hidròxid, de tant en tant, després de rentat a fons amb aigua.

L'hidròxid alumínic així obtingut, és portat a petits forns de reverber, i calcinat a 1.200° C. per a transformar-lo en òxid alumínic. El residu li-

quid, format principalment de lleixiu de sosa i alumina en solució, s'evapora al buit utilitzant calor sobrant d'altres operacions i per mitjà del carbònic que surt dels forns rotatoris citats al començament, es transforma novament el lleixiu de sosa en carbonat sòdic i es precipita l'hidròxid alumínic, el qual es tracta de la mateixa forma que l'anterior fins a obtenir alumina anhidra.

La solució fortament concentrada de carbonat sòdic, es deixa cristallitzar en grans recipients plans, purificant-la eventualment de les sals de crom que pugui contenir, i els cristalls de sosa així obtinguts, es calcinen novament per a transformar noves quantitats de bauxita, en la qual aplicació s'empren per parts iguals amb carbonat de nova procedència.

El procediment per via humida, proposat, també, per BAYER, consisteix a tractar la bauxita, torrada primerament a 700° per a destruir els compostos orgànics i reduïda a pols, per una solució de sosa de pes específic 1.457 en autoclaus escalfades al vapor i provistes de remenadors, les quals tenen 3.5 m de llarg per 1.5 m de diàmetre i estan fetes amb planxa de 15 mm de gruix. Es deixa la massa de dues a tres hores dins, i després és enlairada, per la pressió del vapor, a uns dipòsits col·locats més amunt, on se dilueix el líquid, que té un pes específic de 1.53, fins a un pes específic de 1.23, amb la qual cosa pren una temperatura d'uns 60° i passa, 5-6 m més avall, als filtres premsa amb aquesta pressió, on se filtra i renta. Les tuberies acostumen a fer-se dobles, puix que molt sovint. L'aluminat se solidifica pel camí.

Estant la bauxita finament polvoritzada i amb poc contingut de sílice, es dissoldrà quasi tota l'alumina, quedant únicament insoluble la que, amb la petita quantitat de sílice que hi hagi en solució i la corresponent de sosa, formi el compost insoluble $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Per aquest procediment, segons sembla, s'obté un rendiment de 95 % de l'alumina continguda en la bauxita, efectuant-se la descomposició i filtració en unes 36 hores. El reste del procediment, és idèntic a l'anterior.

Els processos descrits no deixen de presentar grans dificultats en la pràctica de la fabricació; calen, per exemple, condicions molt precises de concentració i temperatura per a separar l'aluminat del precipitat fèrric, si es vol evitar la precipitació de l'alumina en els filtres-premsa i accessoris, ço que, a part de la consegüent disminució de rendiment, origina les perturbacions consegüents a l'obstrucció dels conductes, encara que, com ja havem dit, aquests es fan dobles per a no interrompre el curs de la fabricació. L'acumulació dels fangs rojos representa, també, un inconvenient tècnic, i la deshidratació de l'hidrat alumínic a 1.000°-1.200° C, exigeix molta atenció, ja que les darreres porcions cedeixen amb molta dificultat llur aigua d'hidratació, el que és més de tenir en compte, per quant aquesta operació in-

tervé per un 16 % en el cost de producció de l'alúmina. La deshidratació de l'hidrat alúmic, per altra banda, ha d'ésser complerta per a evitar ulteriors dificultats en les cel·les electrolítiques.

L'alúmina obtinguda, analitzada, ha d'apartar-se el menys possible dels límits següents:

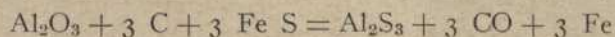
Al ₂ O ₃ mínim	98.0 %
SiO ₂ màxim	0.3 %
Fe ₂ O ₃ màxim	0.1 %
H ₂ O màxim	1.0 %

A continuació donem el preu de cost de l'alúmina pel mètode BAYER, de fusió amb sosa i calç, exposat primerament, el qual fou obtingut com a resultat de les experiències fetes a Lautawerk, Alemanya, entre els mesos de maig i novembre de 1924. La producció d'aquesta fàbrica és de 25.000 tones d'alúmina a l'any.

<i>Preu de cost Al₂O₃</i>	<i>Marcus/1.000 kg.</i>
Bauxita, 2.000 kgs a 26 Marcs	52
Carbó, 2.000 kgs a 17 Marcs	34
Sosa i calc	25
Reparacions i material, incloent-hi tela filtrant	35
Força, 300 kW-hores, a 0.8 pfennigs	2.40
Ma d'obra	35
Despeses generals... ..	10
20.000.000 Mcs.	
Amortització i interès 10 % sobre	90
25.000 Tons.	
Cost net de 1.000 kg Al ₂ O ₃ (excloent llicència de patent)	273.40

Esmentarem, també, el procediment proposat fa pocs anys per T. R. HAGLUND encara que avui sols s'utilitza a Punta Marghera, Itàlia.

En aquest procediment, es redueixen les impureses de la bauxita (Fe₂O₃, SiO₂) a l'estat metàl·lic, amb carbó, en un forn elèctric, en el qual s'afegeix, també, pirota (pirita magnètica) o un altre sulfur d'un metall pesat, obtenint-se sulfur alúmic i ferro:



Amb 20 % de sulfur alúmic que s'obtingui en l'escòria de sulfur i òxid, n'hi ha prou per obtenir una alúmina pura.

Un cop freda l'escòria, es tritura i tracta amb aigua; així passa el sulfur a hidròxid alúmic i s'obté sulfhídric que, entre altres coses, pot utilitzar-se per obtenir sofre en un forn de CLAUS.

En la barreja remanent, es separa l'òxid de l'hidrat alumínic i de les petites quantitats de sulfurs de ferro, titani, etc., per mitjà d'aparells classificadors especials.

El ferro obtingut sembla que conté poc sofre degut a l'alta temperatura a què ha estat fos en el forn elèctric, que fa que aquell es volatilitzí, esdevinent així un subproducte utilitzable.

CRIOLITA.

S'usa com a dissolvent de l'alúmina en els banys i és un fluorur doble d'alumini i sodi de fórmula $F_6Al_2(NaF)_6$. Es troba en estat natural a Ivigtut (Groenlàndia), on s'explota en grans quantitats ja d'ençà de mitjans del segle passat. Ve normalment impurificada per sílice, silicat i carbonat fèrrics i galena, així com d'altres impureses en menor quantitat. Per aquest motiu s'ha preferit, durant molt de temps, la criolita artificial, més pura, però, modernament, es troba ja criolita en el mercat, d'origen natural, amb menys d'1 % de sílice,

La criolita artificial pot obtenir-se, senzillament, saturant amb la quantitat corresponent d'àcid fluorhídric, una barreja en proporcions convenients de sosa i alúmina, amb ço que precipita la sal doble. Per calcinació al roig s'obté un producte que té totes les propietats de la criolita natural.

Aquest procediment, però, resulta massa car i així s'han cercat altres processos que permeten obtenir la criolita a un preu més econòmic, partint, per exemple, de la fluorita natural, escalfada amb una sal d'alumini i sosa.

Avui com avui, però, a igualtat de composició és més econòmica la criolita natural, subministrada per la "Oresund Chemiker Fabrik Kommanditselskab", de Copenhaguen, que l'artificial, raó per la qual s'usa més que aquesta.

A continuació donem un anàlisi de criolita natural, segons LODIN:

Pèrdua per calcinació	0.10 %
Si O ₂	0.20
F... ..	55.58
Al... ..	12.81
Na	28.62

FLUORUR D'ALUMINI.

S'empra, també, en l'obtenció de l'alumini per a subvenir a les pèrdues

inevitables de fluor en els banys electrolítics, les quals, si fossin renovades amb criolita, provocarien un enriquiment del bany en sals de sodi, ço que faria que l'alumini obtingut vingués fortament impurificat per aquest metall.

Per obtenir el fluorur d'alumini, se satura l'àcid fluorhídric amb alumina, formant-se una sal bàsica, AlOF , que es desseca i calcina dèbilment.

FLUORUR CALCIC.

Es troba molt abundant en la naturalesa amb el nom de "fluorita" i és el més econòmic dels elements que intervenen en la fabricació de l'alumini.

ELECTRODES.

En la fabricació de l'alumini, els elèctrodes, més que en cap altra indústria electrotèrmica, juguen un paper principalíssim, especialment per ço que fa referència a llur puresa. Així, quasi totes les fàbriques d'alumini es fabriquen llurs propis elèctrodes, ço que, entre altres avantatges, els permet d'aprofitar directament els caps d'elèctrode que queden de residu, els quals constitueixen més del 10 % del consum total d'elèctrodes. Aquests, es polvoritzen i s'utilitzen en la fabricació d'elèctrodes nous. Modernament, també s'han aplicat els elèctrodes continus SÖDERBERG, no sabem amb quins resultats.

Les primeres matèries per a la fabricació dels elèctrodes han de contenir, únicament traces d'impureses minerals; sinó, en cremar-se els elèctrodes, van a parar al bany, on es descomposen electrolíticament, dipositant-se en el càtode els metalls electronegatius, com el ferro, el manganès i, també, el silici, junt amb l'alumini. El fòsfor i el sofre impedeixen, també, l'obtenció d'alumini pur en els millors banys.

Per tot això, les primeres matèries amb més d'1 % de cendres són inadequades per a l'obtenció d'elèctrodes destinats a la fabricació de l'alumini, ço que fa que ni l'antracita ni el coc ordinari puguin utilitzar-se, ja que, a més, les seves cendres tenen una gran quantitat de ferro i alumina. Fins fa poc, s'usava quasi exclusivament el carbó de retorta i el coc de petroli americà, que no tenen més enllà de 1/2 % de cendres. Modernament, però, algunes fàbriques alemanyes fabriquen coc sense cendres a partir de carbons minerals.

Per a la fabricació dels elèctrodes, es polvoritza i calcina la primera matèria, es malaxa perfectament amb quitrà o altra matèria aglutinant apropiada i, quan la massa ha adquirit l'homogeneïtat necessària, es comprimeix i emmotlla segons la forma que vulgui donar-se als elèctrodes, generalment prismàtica, de secció quadrada o rectangular. Després, es calcina en forns

especials dins de recipients de terra refractària, a una temperatura de 1.200° C. Per a aquest objecte, el forn de MENDHEIM va molt bé.

ACCIÓ DEL CORRENT ELECTRIC.

En els cossis o celles electrolítiques on es fabrica l'alumini, el corrent elèctric actua de dues maneres distintes: una tèrmica i una altra química. L'acció tèrmica del corrent elèctric manté el bany en fusió i a la temperatura adequada; l'acció química descomposa l'electròlit, separant l'alumini en el càtode.

L'acció tèrmica obeeix a la llei de JOULE:

$$R = 0.000\ 24 \frac{U^2}{r} t \text{ cal.}$$

essent U la tensió corresponent a l'acció tèrmica, r la resistència del bany i t el temps.

L'acció química necessita una certa força electromotriu anomenada *tensió de descomposició*, perquè l'electròlisi tingui lloc i, segons la llei de Faraday, 96.537 coulombs per a cada equivalent-gram de metall dipositat. L'equivalent tèrmic d'1 coulomb, sota una tensió d'1 volt és:

$$1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb} = 1 \text{ joule} = 0.24 \text{ cal.}$$

i segons la fórmula de Thompson:

$$C = 0.24 \times 96.537 \times n E$$

essent C la calor de formació del compost de referència, n la valència de l'element dipositat i E la tensió de descomposició. Treient la valor de E :

$$E = \frac{C}{0.24 \times 96537 n}$$

i aplicant-la al cas de l'alúmina, en què $C = 193.000$ i $n = 3$:

$$E = \frac{193.000}{0.24 \times 96537 \times 3} = 2.79 \text{ volts.}$$

que és la tensió de descomposició de l'alúmina.

A aquesta tensió li haurem de sumar la tensió U corresponent a l'acció tèrmica de què hem parlat abans, la qual depèn, naturalment, de la radiació del bany, de la mínima distància entre elèctrodes que poguem tenir i del nombre d'ampers que travessin la cèl·la electrolítica. A més d'això, haurem de fer una correcció corresponent a la calor de formació de l'òxid de carboni que es produeix en la combustió de l'elèctrode, calculada en volt.

Aquesta calor de formació és de $+ 30.367$ cal. a 1.000° C, ço que correspondrà a

$$E_1 = \frac{30367}{0.24 \times 96537 \times 2} = 0.66 \text{ volt}$$

i haurem de restar aquesta quantitat de la suma de les dues valors anteriors. Tindrem, doncs:

$$e = E + U - E_1$$

ço que vol dir que la tensió total en els pols del cossi electrolític és igual a la tensió de descomposició, més la tensió de calefacció, menys la tensió corresponent a la calor de formació de l'òxid de carboni.

Aquesta tensió total acostuma a ésser de 6 a 8 volt.

Cossi o cèl·la electrolítica.

Les cel·les electrolítiques es fan actualment de xapa de ferro, deixant que el material de revestiment es formi dels mateixos components del bany, la qual cosa s'obté fàcilment deixant les vores dels elèctrodes 15 cm com a mínim, allunyats de la paret metàl·lica. Així s'obté una resistència absoluta de les parets contra l'atac del bany fos i s'evita que pugui actuar de càtode, com passava en els antics revestiments de carbó. El fons del cossi constitueix el càtode i està format, com els elèctrodes de l'ànode, de plaques de carbó molt pur i ben cremat, sobre de les quals es disposa el metall format, que llavors fa de càtode per si mateix.

En un procediment patentat per la A. E. G., en el qual usa corrent altern per a l'escalfament del bany, hi ha un transformador en cada cossi, mentre que el corrent continu intervé sols en l'electròlisi.

Les dimensions dels cossis depenen, naturalment, de la quantitat de corrent que ha de travessar-les. Una intensitat molt corrent, havia estat la de 3.200 amperes per cossi i aleshores les dimensions d'aquells eren de 1.050

mil·límetres de llarg per 550 mm d'amplada i 300 de fons, amb 4×2 elèctrodes superiors de 15×15 cm de secció.

Modernament, la capacitat de les cel·les electrolítiques ha estat augmentada i llur forma modificada. Moltes instal·lacions ja funcionaven a 10.000 amps, després es passà a 15.000 i les darreres cel·les operen a 20.000-22.000 amps. La producció diària per cèl·la, ha passat de 60 kg a 90 i a 115 kg ⁴.

Les cel·les es disposen en sèrie, les unes a continuació de les altres per mitjà de conductors d'alumini caragolats a la xapa de revestiment d'una banda, i als elèctrodes superiors de la següent, de l'altra, amb dispositius per a poder connectar i desconnectar cada una d'elles sense intrerompre el funcionament de les altres.

Abans connectaven 35 cel·les a una línia de 220-250 volt i modernament es fa amb 70 cel·les sobre 550-580 volt.

La densitat anòdica és de 0.7/1 amps/cm² i la catòdica de 2.5 amps/cm².

Els perfeccionaments introduïts, han fet que el consum de corrent per quilògram de metall obtingut s'hagi reduït de 27 a 28 kilovats-hora, que ja era considerat com a bo, a 23 kW/h als "Innwerke", a Alemanya, i, segons diuen ells, a 20 kW/h a Arvida, una gran fàbrica instal·lada fa pocs anys al Canadà.

Electròlit.

L'electròlit format pels components del bany, ha de reunir una sèrie de condicions, entre les quals esmentarem l'absència d'altres metalls electronegatius que l'alumini, la fluïdesa del bany i la poca resistència al pas del corrent elèctric. A més, el pes específic de l'electròlit ha d'ésser inferior al de l'alumini perquè aquest pugui reunir-se al fons del bany i mantenir-s'hi estable. La temperatura del bany no ha de passar en cap cas de 1.200° C, sinó obtindriem carbur d'alumini per reacció entre el carbó després dels elèctrodes i el metall líquid.

Tampoc no s'han de formar escòries i el bany s'ha de poder regenerar d'una manera contínua i renovar si convé.

Avui es treballa amb banys d'una composició tal que la temperatura es manté al voltant dels 850° C.

BORCHERS ha estudiat els fenòmens que tenen lloc en els cossis i ha arribat a les següents conclusions:

1.^a La solubilitat de l'alúmina en la criolita és de 35 mols per cent.

2.^a L'addició de FNa augmenta la solubilitat del Al_2O_3 fins a l'eutèctic $Na F + Na_3 Al F_6$. Més enllà d'això, la solubilitat disminueix.

3.^a L'addició de fluorur alumínic disminueix la solubilitat de l'òxid alumínic.

4.^a Les addicions de fluorur alumínic i fluorur càlcic, rebaixen la temperatura de fusió de la barreja fins a temperatures de 800° a 900° C.

Les densitats relatives de l'alumini metall i dels components del bany tenen, com ja havem dit, una gran importància, ja que necessitem que l'alumini es reuneixi al fons del bany. A continuació, donem una llista de densitats a diferents temperatures, segons PASCAL i JOUNIAUX:

<i>Alumini:</i>		<i>Criolita:</i>	
sòlid	$d = 2.65$	sòlida	$d = 2.92$
fos, a 658°	$d = 2.46$	fosa, a 972°	$d = 2.18$
" a 925°	$d = 2.37$	" a 995°	$d = 2.22$
" a 1.100°	$d = 2.32$	" a 1.080°	$d = 2.10$

Pel que es veu, malgrat que el pes específic de la criolita és superior al de l'alumini, a la temperatura de fusió de la barreja la relació és inversa. Encara que sembli estrany, el màxim de densitat de la corba de fusió de la criolita es rebaixa encara més si se li afegeix alumina fins a 13 %, tot i tenir aquesta major pes específic. Més enllà, torna a pujar la densitat i sobrepassa la corba de fusió de l'alumini amb una proporció de 28 % d'alumina.

La inversió tan notable de les densitats de l'alumini i la criolita, diuen PASCAL i JOUNIAUX, és un fet feliç, ja que fa que la constant addició d'alumina, ens garanteixi l'acumulació de l'alumini fos en el fons del bany.

Aquests investigadors han fet un estudi de la barreja "criolita-alumina-fluorita" que és molt interessant. Primerament, han estudiat els tres sistemes binaris: criolita-fluorita; fluorita-alumina; alumina-criolita, les corbes corresponents als quals representem a la fig. 1.

Els tres diagrames ens mostren una mútua solubilitat dels components, en totes les proporcions, a l'estat líquid, mentre que a l'estat sòlid, la solubilitat és sols parcial. Els tres sistemes presenten cada un, un eutèctic a les següents temperatures:

criolita-fluorita	905° C
fluorita-alumina	1270° C
alumina-criolita	904° C.

Així, segons les corbes, si volem obtenir barreges binàries de baix punt de fusió, haurem d'escollir proporcions dels components que s'acostin el més possible a l'eutèctic corresponent.

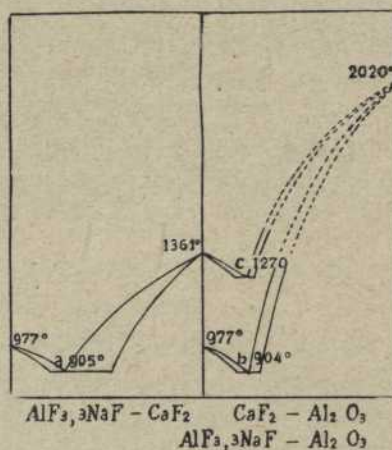


Fig. 1

Si volem obtenir barreges líquides a temperatures encara més baixes, haurem d'afegir a les barreges binàries un tercer component, posant, per exemple, fluorita en la barreja criolita-alúmina.

Com era d'esperar pels tres diagrames binaris, el sistema ternari dona un simple eutèctic ternari a 868 ° C amb una composició de 59,3 % de criolita, 23 % de fluorita i 17,7 % d'alúmina.

PASCAL i JOUNIAUX, en el mateix treball, estudien el diagrama per ells obtingut, corresponent al sistema ternari Criolita-Fluorita-Alúmina, que nosaltres representem en la fig. 2.

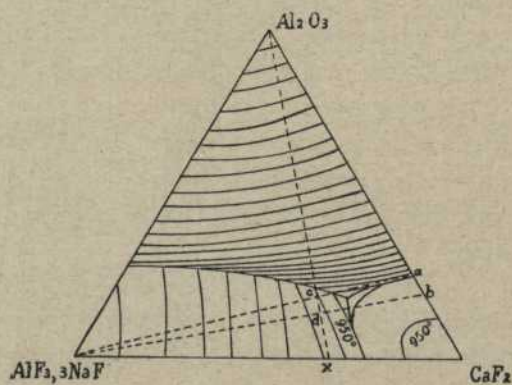


Fig. 2

La lectura de les distintes proporcions, es fa en aquesta figura prenent les distàncies perpendiculars als tres costats, des d'un punt interior del triangle, essent la suma de les tres distàncies constant i igual a l'alçada, que s'ha fet igual a 100. Les temperatures de fusió de cada barreja correspondrien a les ordenances normals al pla del triangle en el punt corresponent, suplint-se la impossibilitat de la representació en l'espai, per mitjà de la projecció ortogonal de les corbes isoterms, preses a distàncies de 50° C, sobre el mateix pla, o sigui el de la figura.

Per l'estudi d'aquest diagrama, podem fer-nos càrrec de les condicions que necessita la tècnica de l'alumini en ço que fa referència a concentració i temperatura del bany. Així, les proporcions de barreja més convenients, estan compreses dins dels límits marcats pels costats del quadrilàter *a b c d*. Les línies de punts que van dels vèrtex de la criolita fins a *a* i fins a *b*, representen barreges amb 25:75 i 20:80 d'alúmina i criolita, respectivament, mentre que la que va del vèrtex de l'alúmina fins a *X*, representa barreges amb un contingut constant de criolita i fluorita en la relació 36:64. En l'interior de l'esmentat quadrilàter hi està comprès el punt eutèctic ternari i, ja que les isoterms per sobre de 950° C estan fora del quadrilàter, el bany ha d'ésser absolutament líquid a aquesta i superiors temperatures.

Treball en els cossis.

Els banys es posen en funcionament per mitjà de resistències elèctriques fetes de barretes de carbó, derivades entre elèctrodes i solera, les quals es treuen quan el bany està mig ple de criolita fosa. En altres fàbriques, es deixen tots els ànodes d'un cossi a uns 4-10 cm de la solera, posant-ne un en contacte amb ella i apartant-lo poc a poc. La criolita que el volta fon, i per successives addicions, aquesta, bo i fosa, s'estén pel bany, tancant successivament el circuit per cada un dels ànodes. Quan està la cella mig plena de criolita, s'hi posen les quantitats corresponents d'alúmina, començant aleshores la veritable electròlisi.

La duració de la fusió és de 5 a 6 hores per a 100 Kg de barreja, amb una intensitat de 3.200 amps. i una tensió de 10 volt.

La massa fosa forma un líquid clar com l'aigua, molt movable, que es recobreix ràpidament d'una crosta sòlida en la seva superfície, ço que té l'avantatge de disminuir les pèrdues per radiació.

Havent-hi ja banys en funcionament, per a posar en marxa un nou cossi, s'omple aquest amb barreja ja fosa provinent d'un altre cossi o forn especial per a fondre barreja que ja es té amb aquest objecte.

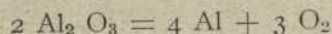
Durant l'electròlisi, la distància entre ànode i càtode es manté als voltants d'uns 6 cm, segons els casos, regulant-la en forma de què es conservi constant, puix que l'alumini que es diposita en el fons tendeix a fer-la disminuir.

La composició de l'electrolit s'ha de mantenir, també, constant, afegint-hi les quantitats corresponents de criolita, alumina i fluorur d'alumini. La crosta sòlida que es forma sobre la superfície, que té uns 2 cm de gruix, s'ha de trencar cada vegada que s'han de fer addicions d'alumina o altres components del bany, o quan s'han de separar els elèctrodes o s'ha de treure l'alumini produït.

L'operació de treure l'alumini fos de l'interior del bany, es fa senzillament per mitjà d'una grossa cullera de ferro, que s'escalfa prèviament però sense que arribi al roig per a evitar que passi ferro a l'alumini. El procediment de colar el metall per una obertura inferior, no ha donat aquí resultat, doncs es fa molt difícil conservar la bona marxa del bany mentre dura la colada per causa de les perturbacions que provoca en el seu sí; també és impossible d'evitar la sortida de barreja fosa.

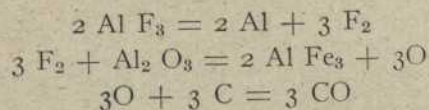
A mesura que va progressant l'electròlisi, la concentració d'alumina en el bany va disminuint, fins que arriba a un punt en el qual té lloc el fenomen conegut amb el nom d'"Efecte anòdic". Les condicions en què aquest es produeix, varien amb la temperatura, la densitat del corrent en els ànodes i altres factors complicats; així mateix, la concentració d'alumina per a la qual es produeix l'esmentat fenomen, no és sempre la mateixa. Quan té lloc, però, els resultats són sempre els mateixos: la resistència del bany puja sobtadament i el voltatge entre pols augmenta fins a diverses vegades la seva valor normal. L'electrolit no "mulla" ja els ànodes que tenen l'aspecte d'estar rodejats d'una pel·lícula gasosa al través de la qual el corrent fa l'arc. És d'una extrema importància l'assegurar que aquest "efecte anòdic" sigui de la mínima duració en cada cossi. Per a això, serveixen unes làmpades elèctriques derivades entre ànode i càtode, les quals estan regulades per a donar el màxim de claror entre 15-20 volt, segons els casos. En les condicions normals, aquestes làmpades estan al roig fosc, però en el moment en què fa falta alumina i es produeix l'efecte anòdic, donen el màxim de llum per causa de l'augment de resistència del bany, la qual és aleshores igual a la del circuit de la làmpada. Quan això té lloc, o sigui quan les làmpades "fan el senyal", s'ha de "treballar" el cossi. Això ho fan obrers que tenen cada un al seu càrrec 3 ó 4 cossis, segons la capacitat d'aquests, mentre que l'extracció de l'alumini la realitza una brigada especial que no intervé en el treball regular del forn.

Els fenòmens d'ordre químic que tenen lloc entre els components del bany són bastant complexes. Per als efectes pràctics, es pot considerar sense apartar-se gaire de la realitat, que l'acció del corrent elèctric s'esmerça en electrolitzar l'alúmina disolta en la criolita fosa, en els seus components:



essent així que obtenim alumini en el càtode i oxigen en l'ànode, que crema el carbó de l'electrode formant òxid de carbon. En realitat, però, el fenomen és molt més complexe i té una certa analogia amb el que passa amb l'electròlisi de l'aigua acidulada, en la qual també aparentment es produeix una simple descomposició de l'aigua en els seus elements.

Una de les hipòtesis emeses, és que el que en realitat es descomposa és el fluorur aluminic, regenerant-se per l'addició d'alúmina:



KURT ARNDT i W. KALASS, en un estudi molt bonic trobaren les conductivitats específiques, en un recipient de platí, de les barreges foses següents: Criolita, Criolita amb 5, 10, 15 i 20 % d'alúmina, fluorur potàssic, fluorur sòdic, fluorur sòdic amb 10 % de fluorur càlcic, i arribaren a la conclusió de què la conductibilitat de la barreja Criolita-Alúmina en fusió, disminueix proporcionalment a mesura que creix la proporció d'alúmina en la barreja (fig. 3). L'extrapolació dona per a 100 % d'alúmina, una conduc-

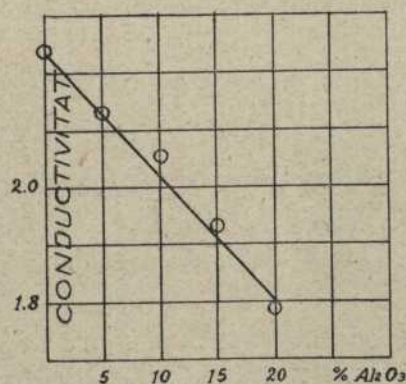


Fig. 3

tibilitat nul·la, ço que ens indica que l'alúmina no condueix gens el corrent en l'esmentada barreja. Així, doncs, podem considerar aquesta barreja en

fusió, com a una solució de criolita en un medi d'alúmina que fa de dissolvent. Hi ha en això una analogia al medi dissolvent B_2O_3 , al CaO , al SiO_2 , i, finalment, al H_2O .

S'arriba, encara, a resultats més precisos, si es compara la conductibilitat del fluorur sòdic i la de la criolita. La conductibilitat equivalent del fluorur sòdic 68.0 i la de la criolita 70.4 són quasi coincidents i especialment si considerem la relativa inseguretat de la primera xifra, podem dir que les dues valors són pràcticament iguals i que, per consegüent, la conductibilitat de la criolita depèn del seu contingut en fluorur sòdic. Així mateix, quan hom calcula la conductibilitat de la barreja criolita-alúmina-fluorur sòdic, segons la regla de les barreges i considerant que sols el fluorur sòdic condueix el corrent, s'arriba a una valor que varia molt poc de la trobada.

Rendiment de l'electròlisi.

Segons la llei de Faraday, per cada amp/hora, hauriem d'obtenir:

$$\frac{27.3}{96537} \times 3600 = 0.337 \text{ grs d'alumini}$$

ço que correspon, per a una f. e. m. de 8 volt, a

$$\frac{8}{0.337} \times 1000 = 23.70 \text{ KW/h.}$$

valor que en la pràctica ja hem vist que era de 28,27, 23 i fins de 20, amb 6 volt.

Ara bé, el rendiment de corrent és sols d'un 90-95 % i comptant les parades, posar es marxa i alteracions inevitables, aquest baixa a un 70 %, ço que fa que si correntment tenim un rendiment d'1 Kg d'alumini per 25 KW/h aquest baixarà a 35 KW/h al cap de l'any, al fer el balanç de la fabricació, o sigui al dividir el nombre de kilowats consumits pel de kilògrams d'alumini fabricats.

Teòricament, per cada kilògram de metall produït, hauriem de consumir 1.889 grs d'alúmina i 333.3 o 666.6 grs de carbó d'electrode, segons es formés CO_2 o CO , però, en la pràctica, el consum d'alúmina no baixa mai de 2 Kg, car sempre se'n perd en el transport i en forma de pols que s'escampa per l'atmosfera. El consum d'electrodes és de 700-1.000 grams

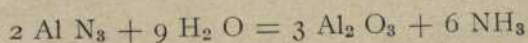
per kilògram d'alumini, ja que a més del consum normal s'hi ha de comptar els caps d'elèctrode que queden de residu. El consum de criolita és molt variable i depèn de les condicions en què són portats els banys i de la vigilància de l'obrer que n'està encarregat, comptant-se amb un consum de 60-100 grams de criolita per kilògram i uns 100 a 150 gr de fluorur d'alumini i fluorur càlcic.

L'alumini obtingut dels cossis electrolítics està en forma de llençots en brut i s'ha de refinar abans d'ésser llençat al mercat. La refinació es fa en forns de reverber, amb solera de ferro i una sortida per on cola el metall. Les impureses, formades principalment per inclusions de barreja sense reaccionar, especialment alumina, puguen a la superfície, essent eliminades pels obrers que tenen cura del forn, els quals han de remoure enèrgicament la massa en fusió, per mitjà de barres de ferro, per a facilitar l'aglomeració de les esmentades inclusions.

Per a petites quantitats, el metall es col·loca en gresols de plombagina, els quals modernament s'escalfen en petits forns elèctrics d'inducció.

S'ha de tenir molta cura de fondre el metall a la temperatura més baixa possible, car, encara que el punt de fusió de l'alumini és sols de 658° C, es necessita una gran quantitat de calor per a fondre'l, i si es produeix un sobreescalfament del metall, l'alumini absorbeix nitrogen, el qual es desprèn novament en refredar-se el metall, havent-hi el perill de què s'hi quedi retingut, fent-lo porós, en cas de produir-se un refredament massa ràpid.

Els residus escumosos de metall sobrecaient, en contacte amb una atmosfera humida, fan fortor d'amoniac, el qual indica la presència del nítrur:



Modernament, i sobretot a Amèrica, s'ha introduït la purificació pel sistema electrolític Hoopes, del qual sols direm que l'ànode està format d'alumini, coure i silici, en fusió, en el fons del cossi, l'electrolit és una sal de sodi i alumini amb fluorur de bari, i el càtode és una capa d'alumini fos i purificat que sobreneda. Així es pot obtenir alumini de 99,98 % de puresa.

El metall obtingut, té una riquesa de 99 %, 99-99 1/2 % ó 99.1/2 %, segons qualitats. El metall més pur que es troba en el comerç té 99,7 %.

Les impureses remanents, a part d'algunes variacions, es componen normalment de 0.18 a 0.58 % de Si, 0.11 a 34 % de Fe i indicis de coure.

El preu de l'alumini en el mercat, que era de 800 marcs el Kg en 1854, baixà a 240 marcs en 1857 mercès als treballs de SAINTÉ CLAIRE-DEVILLE, a 82 marcs en 1884, poc temps abans de l'invent de HÉROULT I HALL, i a 9,80 marcs en 1891, quan començà a fabricar-se alumini d'una manera que

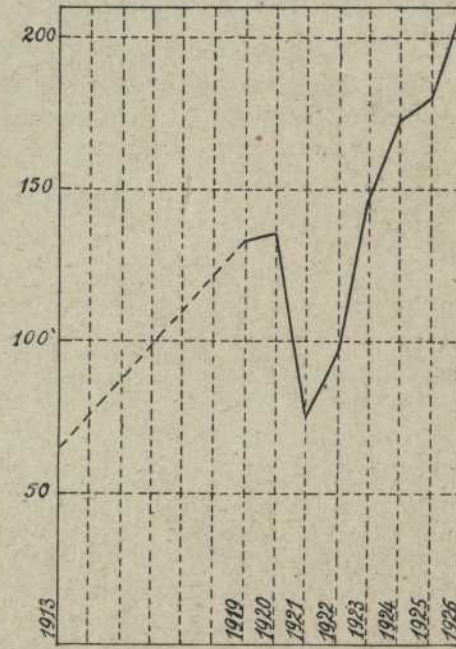


Fig. 4

podríem anomenar "definitiva", baixant fins a 1,40 marcs en 1909. D'aleshores ençà, els preus han vingut oscil·lant segons la situació del mercat internacional i els convenis entre els grans truts fabricants.

El preu de cost, era, en 1918, segons NISSEN, el següent:

35 Kw/h a 0.7 cts.	0.25 frs.
2 Kgs $Al_2 O_3$ a 25 cts.	0.50 "
0.8 Kgs carbó elèctrodes a 35 cts....	0.28 "
0.18 Kgs criolita a 40 cts.	0.05 "
0.05 Kgs fluorur a 50 cts.	0.03 "
0.25 hores treball a 60 cts	0.15 "
Diversos	0.15 "
	<hr/>
	1.41 frs.

Avui, aquests preus han variat, com és natural, però el càlcul anterior no per això deixa d'ésser una indicació interessant. En general, pot dir-se que el preu del corrent ve a representar un 20 % del total.

En la figura 4, representem gràficament l'evolució de la producció mundial entre els anys 1913 i 1926 (tret els anys de la guerra). Avui s'acosta a les 300.000 tones.

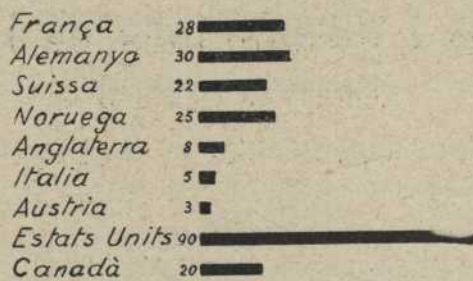


Fig. 5

En la figura 5, donem, també gràficament, la producció per països, segons les darreres dades. Espanya no hi figura, encara que fa algun temps es va instal·lar una fàbrica d'alumini a Sabiñàigo, que no sabem quina producció té.

JAUME FORCH I CAMPS