

PICHE PARA INDUSTRIA DE ALUMINIO EVOLUÇÃO E TENDÊNCIAS

MILTON REALINO DE PAULA

O anodo do forno de redução é composto de um agregado de coque de petróleo e um aglomerante, o piche de alcatrão mineral. A qualida de do anodo depende também das características do aglomerante, que devem atender a determinadas especificações.

O trabalho descreve as principais propriedades do piche, bem como ilustra a influência da qualidade do aglomerante, na performance do anodo, observado em escala industrial.

---

Milton Realino de Paula - Engenheiro de Processo da Alcan Alumínio do Brasil S.A. - Ouro Preto

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de alumínio primário é feita com o processo Hall-Hérout, que consiste, basicamente da transformação da alumina em alumínio, através da reação



A cuba eletrolítica, onde ocorre a reação supracitada é composta de um catodo e um anodo, sendo ambos de carbono. A fig. 1 mostra um diagrama do processo de redução de alumínio.

O eletrólito e solvente para a alumina é criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), que durante a operação encontra-se fundida a uma temperatura entre 950 a 980°C, mediante o calor gerado pela resistência elétrica entre os eletrodos.

Durante a eletrólise os íons alumínio migram para catodo, onde são reduzidos a alumínio e os íons oxigênio reagem com o carbono do anodo; formando  $\text{CO}_2$  e pequena quantidade de CO.

As etapas posteriores desta publicação apresentam as propriedades do piche de alcatrão mineral, usado como aglomerante na fabricação dos anodos. Destacaremos a influência da qualidade do aglomerante na performance dos anodos, apresentando um quadro de evolução e tendências.

## 2. ANODO

Atualmente existem 3 tipos de cubas caracterizadas pelo tipo de anodo: Soderberg - pinos horizontais, Soderberg - pinos verticais e precozido.

O anodo precozido é submetido a severas condições térmicas, exigindo um controle rigoroso de qualidade dos insumos básicos. O anodo Soderberg opera sob condições térmicas mais amenas, mas apresenta limitações quanto a fluidez, devendo atender aos seguintes requisitos: preencher o compartimento da pasta, formar boa junção com as pastas subsequentemente adicionadas e prover um bom contato elétri-

co com os pinos de aço.

Normalmente os anodos são compostos de um agregado de coque de petróleo calcinado e um aglomerante, que é o piche de alcatrão mineral. Proporções precisas de piche são adicionadas no misturador e misturada com o agregado. Durante o processo a mistura é aquecida objetivando uma temperatura final do produto. A proporção de piche varia consideravelmente com os diferentes tipos de anodo e com as condições operacionais de cada Fábrica. De modo geral a proporção de piche depende dos fatores : propriedades do coque, propriedades do piche, capacidade dos equipamentos e condições operacionais do anodo.

O anodo deve apresentar as seguintes propriedades finais: ser bom condutor elétrico, suportar elevadas temperaturas e resistir o ata que químico do eletrolito.

### 3. PROPRIEDADES DO PICHE:

O piche deve molhar completamente as partículas de coque e formar forte aderência entre elas, mantendo certa fluidez, no caso dos anodos Soderberg. Quando do cozimento o piche deve produzir alta proporção de coque, para ligar as partículas do agregado, formando uma massa densa e altamente condutora de eletricidade.

Até o momento menos de 10% dos componentes do piche foram isolados e identificados. Portanto suas propriedades mais importantes serão discutidas nas seções seguintes.

#### 3.1 Ponto de Amolecimento

Um piche com elevado ponto de amolecimento apresenta alto valor de coqueificação após o cozimento e um baixo desprendimento de voláteis durante aquecimento/cozimento. Em geral o acres-

cimo do ponto de amolecimento do piche proporcio na melhorias no desempenho dos anodos.

### 3.2 Valor de Coqueificação

É influenciado pelo ponto de amolecimento e o conteúdo de insolúvel em quinolina do piche. Uma alteração no valor de coqueificação indica mudanças no processo de fabricação. Um piche produzido por processo "Cut back" apresenta valor de coqueificação abaixo do especificado para o correspondente ponto de amolecimento.

### 3.3 Insolúvel em Quinolina

A qualidade, tipo e composição do IQ tem significativa influência na performance do piche como ligante eletródico.

Existem 3 tipos IQ, cujas características estão abaixo descritas:

#### a) Partículas de arraste

São partículas de carvão, coque ou outras impurezas provenientes do processo de produção do alcatrão. Tais fragmentos tem aparência angular semelhante carvão quebrado ou esferas furadas, com dimensões entre 10 e 50  $\mu\text{m}$ . A presença deste insolúvel no piche é extremamente indesejável.

#### b) IQ Natural ou Primário

Sua existência no alcatrão, provavelmente é decorrente de um mecanismo de formação similar ao de formação do negro do fumo. Isto é, pela condensação policíclica das moléculas

de alcatrão com eliminação do hidrogênio, para formar produtos de alto peso molecular, que condensam da fase gasosa (7).

São partículas esféricas com diâmetro entre 0,2 e 1,0  $\mu\text{m}$ , extremamente ricas em carbono, com relação atômica C/H na faixa de 3 a 5.

Este insolúvel contribui na resistência do anodo cozido e aumenta a estabilidade térmica do piche.

c) IQ Secundário ou mesofase

É formado no piche fundido por tratamento térmico a temperaturas acima de 350°C por várias horas. As partículas são esféricas com diâmetro entre 1 e 50  $\mu\text{m}$  e pertencem a família dos cristais líquidos. IQ secundário tem relação atômica C/H entre 1,5 e 3,0.

A presença de IQ secundário diminui a quantidade de resina B no piche e aumenta a demanda de aglomerante, para manter a elongação da pasta.

Partículas com diâmetro superior a 10  $\mu\text{m}$  são indesejáveis.

3.4 Resina  $\beta$

É a diferença Insolúvel em Tolueno menos Insolúvel em quinolina e é considerado o componente ligante do piche. Ela é fusível e apresenta elevado poder de aglomeração durante a carbonização.

### 3.5 Relação Carbono/Hidrogênio Atômico

Mede a aromaticidade do piche, sendo alta relação indicativo de alta aromaticidade. A relação C/H aumenta com o aumento do IQ e com o valor de coqueificação. É o método analítico usado para verificação da existência de mesofase no IQ.

### 3.6 Sódio

Participa como catalizador na reação de oxidação do anodo, contribuindo para o aumento de consumo e aumento da geração de carvão. O máximo teor de Na recomendado no piche é 0,04%.

A tabela I mostra uma especificação típica do piche para anodo Soderberg (HS).

## 4 **QUALIDADE DO PICHE - EVOLUÇÃO E TENDÊNCIAS:**

O consumo teórico de carbono na produção de alumínio é de 0,334 t/tAl. Na prática o consumo de carbono é muito acima deste valor devido; eficiência de corrente  $< 100\%$ , geração de carvão, oxidação do anodo, quebra de anodos, vazamento de pasta/piche, etc.

Com excessão da eficiência de corrente todos os fatores acima dependem da qualidade do piche.

A tabela 2 mostra uma evolução de consumo, com correspondentes eficiências de corrente, para 3 reduções com anodo Soderbeg-pino horizontal.

Tabela II - Consumo específico de pasta e eficiência de corrente de 3 linhas com anodo Soderberg -Pino horizontal

PERÍODO	Linha A		Linha B		Linha C	
	C P	E C	C P	E C	C P	E C
51/55	696	79,9				
56/60	620	82,9				
61/65	587	89,0				
67/70	521	89,2				
71/75	509	88,4	519	87,7		
76/80	515	87,0	536	86,2		
81/85	506	89,3	527	89,3	510	89,2
86/87	486	88,4	502	90,1	497	88,9

LEGENDA: CP - Consumo específico em Kg/t Al

EC - Eficiência corrente em %.

Até 1975 a maioria dos insumos básicos eram importados e os tradicionais produtores de alumínio aceitavam a qualidade dos insumos como boa. Para o caso específico do piche, o ponto de amolecimento oscilava entre 79 e 85°C R&B com valor de coqueificação médio de 46%. Um mapa de qualidade de 1976 ainda registrava apenas valor de coqueificação, na faixa de 44 a 52% e ponto de amolecimento, na

faixa de 85 a 89°C R&B.

O uso de coque de petróleo nacional, a partir de 1975, acarretou significativas alterações na qualidade dos anodos, o que motivou a fábrica de Ouro Preto a buscar recursos no exterior. Assim, a instalação de equipamentos de laboratórios, similares aos existentes nas fábricas Canadenses marcou o início das investigações sobre qualidade dos anodos em 1976. Em paralelo as reduções iniciaram trabalhos de controle de anodos objetivando o fornecimento de informações para a fábrica de pasta. A partir de 1981 houve grande concentração de esforços, visando melhorias da qualidade dos anodos. Dentre os trabalhos realizados citaremos os de maior abrangência.

1 - Geração de Pedacos de Anodo (Setembro 1981)

Relatório apresentando uma relação de possíveis causas de quebras de anodo, a partir da comparação: variáveis da pasta x variáveis do processo de redução.

2 - Experiência com Piche 110°C (Abril 1981)

Resultado satisfatório da experiência com pasta fabricada com piche de P.A.110°C, nas reduções 1 e 2 da fábrica de Ouro Preto.

3 - Reunião nº 1 entre produtores e consumidores de Piche (Junho 1984)

A realização desse evento resultou do empenho e dedicação dos Eng<sup>º</sup>s. Hércio Taffuri (USIMINAS) e Petrônio E.Faria (ALCAN). Nesta oportunidade a Alcan contribuiu com apresentação de uma especificação de piche bastante completa, com os correspondentes métodos de análise.

4 - Reunião nº 2 entre Produtores e Consumidores de Piche (Outubro 1985)



Houve um consenso quanto a necessidade de controle de parâmetros: resina  $\beta$ , insolúvel em quinolina e teor de sódio.

5 - III Encontro entre Produtores e Consumidores de Piche ( Outubro 1987)

Os consumidores evidenciaram a necessidade de melhor atendimento das especificações por parte dos produtores.

A excelente performance dos anodos no biênio 86/87 pode ser atribuída aos seguintes fatores: controle do processo de redução, controle do processo de fabricação de pasta, uso de piche de qualidade mais adequada, aumento da altura dos anodos, aumento da eficiência corrente, etc. Com base nos acontecimentos supracitados podemos enumerar as seguintes tendências:

- 1 - Uso de piche com alto ponto de amolecimento (P.A.110 a 135°C). Entretanto a padronização é remota uma vez que as fábricas usam diferentes tecnologias.
- 2 - Redução da proporção de aglorete (uso de pasta seca) associado ao uso de pasta em briquetes, para que uma pasta com escoamento mínimo possa preencher todo compartimento do anodo.
- 3 - Controle efetivo do tipo de insolúvel em quinolina, visando alto IQ natural, com um mínimo de mesofase, a partir de melhor controle do processo de produção do alcatrão.
- 4 - Implantação de programas de garantia da qualidade, por parte dos consumidores, visando o recebimento de piche com qualidade assegurada. Este procedimento elimina a atual duplicidade de análises.
- 5 - Modernização das fábricas de produtos carboquímicos, proporcionando a produção de piche com a qualidade almejada

pelos consumidores...

## BIBLIOGRAFIA

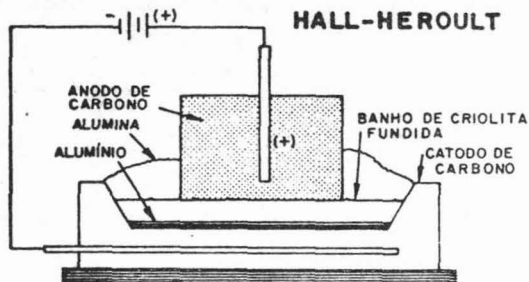
- 1 - Paula, Milton Realino de, - Geração de Pedacos de Anodo - Relatório emitido em 1981 - Alcan Ouro Preto
- 2 - Paula, Milton Realino de, - Experiência Pasta com Piche 110°C 1981 - Alcan Ouro Preto
- 3 - Faria, Petrônio Eduardo de, - Publicação apresentada na Reunião nº 1 entre Produtores e Consumidores de Piche 1984 - Alcan Ouro Preto
- 4 - Taffuri, Hércio, - Ata da Reunião nº 2 entre Produtores e Consumidores de Piche 1985 - Usiminas
- 5 - Corção, Luiz, - Ata do III Encontro entre Produtores e Consumidores de Piche 1987 - Alcoa Poços de Caldas
- 6 - Paula, Milton Realino de, - Manual de Especificação de Materiais 1986 - Alcan Ouro Preto
- 7 - The British Carbonization Research Association, Quinolina -insolubles in coke-oven tar, and the effect of carbonizing conditions. August 1982
- 8 - Bart E.F. et alii, source Factors in Quinoline Insoluble content of coal tar pich, Light Metals 1981
- 9 - Proulx, André L., - Performance of a Dry Paste for Horizontal Stud Soderbery Anode, Alcan Smelter and Chemicals Ltd. Light Metals 1987
- 10 - Rhedy, Paul J. and Castonguay, Lise ; Sodium in Coal Tar Pitch: Effects on Laboratory Test Electrodes; Alcan International Limited: Light Metals 1987
- 11 - Sorlie, Morten, Temperature stability of soderberg Anode Pitch, Elken AS ; Light Metals 1984

Tabela I - Especificação Típica do Piche para Anodo Soderberg (HS)

ITEM	UNIDADE	LIMITE ACEITAÇÃO	MÉTODO ASTM
. Ponto amolecimento	°C	-110 ± 2 *	D-3104
. Insolúvel Quinolina	%	10 - 16	D-2318
. Insolúvel em Tolueno	%	(QI+16)min	D-2317
. Valor coqueificação	%	58 min.	D-2416
. Relação C/H atômico		1.7 min.	D-3178
. <u>Mosofase:</u>			
< 10µm	%	2 max.	D41616-86
> 10µm	%	0	
. <u>Destilação fracionada:</u>			D2569-75
20 a 270°C	%	0	
20 a 360°C	%	3,0 max.	
. CH/do IQ	%	3 - 5	D-3178
. Sódio	%	0,04 max.	D-3682

\* Para valores médios.

FIGURA 1  
**DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO  
 HALL-HEROULT**



#### ABSTRACT

The anodes of the aluminium electrolytic cells are composed of an calcined petroleum coke and a binder of coal tar pitch. The anode quality also depends on the binder characteristics that must attend certain specifications.

The paper describes the main pitch properties and it illustrates the binder quality influence in the anode performance, observed in industrial scale.