

APRESENTAÇÃO SUMÁRIA DA TECNOLOGIA ATUAL DE FABRICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE CARBONO, PRINCIPALMENTE DOS ELETRODOS SODERBERG, NOS PROCESSOS ELETROTÉRMICOS E ELETROLÍTICOS INDUSTRIAIS.

1. INTRODUÇÃO

Pergunta-se frequentemente porque o "carbono" (*) é usado preferentemente a outros materiais como elemento constitutivo dos eletrodos. A razão será facilmente compreendida se se levar em conta, sumariamente, as propriedades exigidas de um eletrodo, que são:

1. Pequena e constante resistência ôhmica para reduzir a queda de tensão.
2. Ser infusível nas condições de operação.
3. Resistir à oxidação e ataques químicos.
4. Ter resistência mecânica suficiente e poder apresentar forma geométrica definida nas condições de operação.
5. Ser bom condutor de calor.
6. Ter qualidade uniforme
7. Preço conveniente.

O carbono, sob certas formas de apresentação, reúne tôdas estas condições. O primeiro carbono manufaturado foi conseguido no princípio do século 19 por Davy ao calcinar uma mistura de carvão de madeira, pulverizado e alcatrão.

Nêste mesmo século houve um grande progresso no desenvolvimento dos processos para obtenção de carbono de vários tipos, principalmente devido ao crescimento da demanda de carvões para fornos elétricos, à descoberta do processo de grafitização por Acheson em 1896, ao processo Hall Heroult de eletrolise da alumina para obtenção do alumínio e à introdução do processo eletrotérmico na produção de ferro-ligas e carbureto de cálcio.

O enorme desenvolvimento da indústria eletrometalúrgica nêste século pode ser avaliado pelo contínuo aumento do tamanho dos eletrodos e da potência dos fornos. Atualmente são usados eletrodos de

(*) Quando não especificado, o termo "carbono" terá uma significação genérica.

grafite até 700mm. de diâmetro, já tendo sido feitas experiências com diâmetro de 1.400mm; quanto aos eletrodos Soderberg estão em uso com diâmetro até de 1.500mm; prevendo-se chegar a 1.900mm em fornos de ferro-ligas, gusa e carbureto, cujas potências máximas atuais são 42.000 kVA, (Knapsack) e 70.000 kVA (Trostberg) ambos para produção de carbureto de cálcio. Nas células eletrolíticas de alumínio as dimensões vão até 6.500 x 2.000 x 1.400 mm para os anodos com pinos verticais de fornos de 100 kA. Os esquemas da fig.1 mostram o desenvolvimento dos vários tipos.

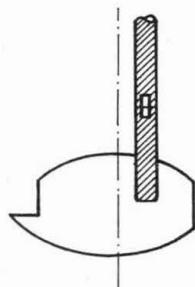
A atual tendência para a construção de unidades cada vez maiores tem determinado especificações cada vez mais rígidas para os eletrodos dos vários tipos e conseqüentemente para as respectivas matérias primas. A tecnologia do carbono atingiu um estágio extremamente elevado e assim, foi necessário omitir no presente trabalho exposições muito detalhadas nos assuntos tratados, cujo objetivo é o de apresentar apenas um panorama de estágio atual desta tecnologia.

ELETRODOS
GRAFITIZADOS

ELETRODOS AMORFOS



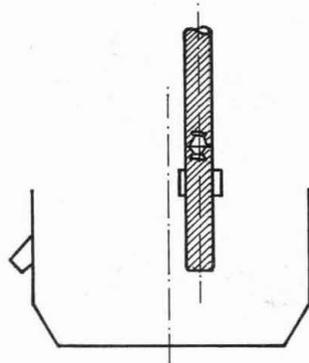
Primitivo Eletrodo de Acheson (1898) para eletrólises.



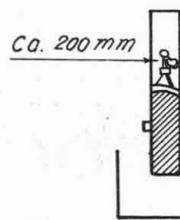
Eletrodos Grafíticos em uso, com diâmetro até 700 mm. e em experiências até com 1400 mm.



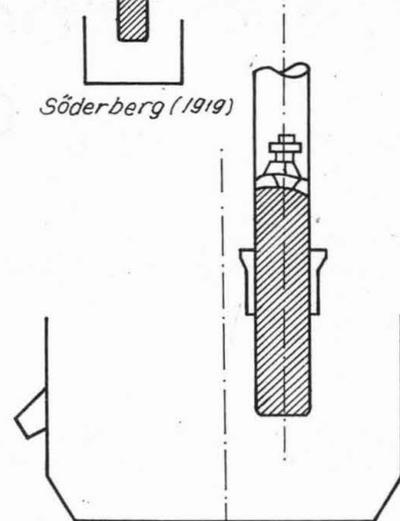
Eletrodos Carré para Arco (1877).



Eletrodos Amorfos Precozidos, em uso, com, diâmetro até 1400 mm. e já experimentados até com 1600 mm.

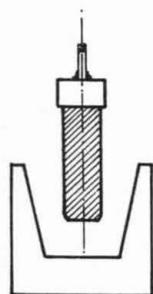


Söderberg (1919)

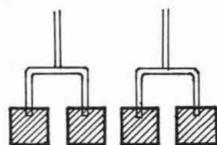


Eletrodos Söderberg em uso com diâmetro até 1500 mm e previstas para até 1900 mm.

Fig.1 - DESENVOLVIMENTO DO TAMANHO DOS ELETRODOS



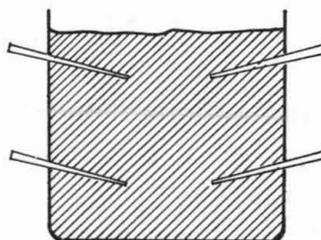
*Primitiva cuba Heroult
secção do anodo : 250 x 250 mm.*



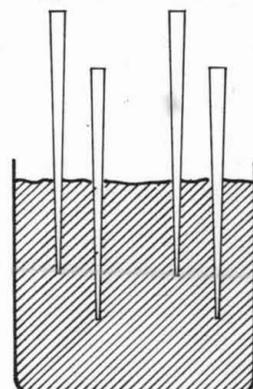
Anodos Precozidos dimensões em torno de até 600 x 500 x 500 mm.



Blocos de Carvão Precozido, dimensões em torno de até 3.100 x 500 x 500 mm.



Anodo Soderberg de Pinos horizontais - com dimensões até cerca de 5000 x 1700 x 1200 mm.



Anodo Soderberg de Pinos Verticais com dimensões acima de 6500 x 2000 x 1400 mm.

2. TIPOS DE ELETRODOS

Há dois grandes grupos de eletrodos que são:-

1. Eletrodos de carbono amorfo
 - a) Precozidos
 - b) De auto cozimento, contínuos ou eletrodos Soderberg
2. Eletrodos grafitizados

Os eletrodos de carbono amorfo são constituídos por um agregado de antracito, coque de petróleo, coque de piche ou coque metalúrgico aglomerado por um piche de características especiais formando uma pasta que é moldada para sofrer um cozimento com o calor do próprio forno onde é utilizada (eletrodo Soderberg) ou utilizando-se fornos especiais para este fim (precozido). Este cozimento, que é feito a cerca de 1.000 °C, coqueifica o piche que cimenta fortemente as partículas do agregado resultando um sólido de grande resistência mecânica.

Os eletrodos grafitizados são constituídos por uma massa de grafite compacta, obtida de um eletrodo de carbono amorfo por um tratamento especial em alta temperatura.

São bem conhecidas as características cristalográficas da grafite, cuja cristalização é hexagonal. Os carbonos ditos amorfos assim foram tidos por muito tempo mas sabe-se hoje, que em tôdas as variedades amorfas são encontradas raias características da grafite nos ensaios de difração, como se fôra uma fase amorfa coexistindo à fase cristalizada, mas Arnfeld, Hoffmann e Wasren demonstraram que o que há no carbono amorfo é uma diminuição das dimensões dos cristais acompanhada de uma reorganização do edifício cristalino, com uma disposição segundo direções privilegiadas ao passo que na grafite os cristais seriam orientados aleatoriamente.

O mecanismo da grafitização tem sido muito discutido. Para uns o tratamento térmico a alta temperatura apenas determina uma recristalização ao passo que para outros a formação de grafite é devida à formação e decomposição de carburetos intermediários.

As diferenças de propriedades entre os eletrodos dos dois grupos é grande. O eletrodo de grafite tem propriedades superiores ao eletrodo de carbono mas o custo é elevado. De fato o processo de grafitização é oneroso, efetuado em fornos elétricos especiais com grande

consumo de energia. Isto explica o desenvolvimento da tecnologia dos eletrodos de carbono amorfo, evidentemente mais baratos apesar das características inferiores.

Abaixo uma comparação de algumas propriedades:-

Propriedade	Eletrodos de carbono amorfo	Eletrodos de Grafite
Densidade aparente	1,40 - 1,60	1,50 - 1,60
Densidade real	1,80 - 1,90	2,15
Cinzas (%)	0,5 - 8,0	0,5
Resistividade (ohm/mm ² /m)	40 - 80	8 - 20
Resistência à compressão (Kg/cm ²)	150 - 300	200 - 400
Temperatura de oxidação (início °C)	300	500
Porosidade %	15 - 20	10 - 15
Módulo de elasticidade (Kg/cm ²)	75 x 10 ⁴	Idem
Condutibilidade térmica (cal/cm ² /°C/cm)	0,036	0,31

Convém notar que os números indicados são médios e mostram apenas a variação nas propriedades.

De um modo geral os eletrodos de grafite e amorfos precocidos são utilizados principalmente nos fornos elétricos de aço e os eletrodos precocidos são utilizados nos fornos elétricos de redução para gusa e ferro-ligas, fornos eletrotérmicos para carbureto de cálcio e células eletrolíticas de redução para alumínio. Os catodos dos fornos eletrotérmicos monofásicos e os das células para alumínio são do tipo amorfo.

As especificações quanto à qualidade variam para os diferentes usos dos eletrodos. Nos fornos eletrotérmicos propriedades como condutividade, expansão térmica, elasticidade e resistência mecânica - são importantes. Na eletrolise do alumínio a deformação e formação de trincas durante o cozimento bem como a desintegração superficial e queima do anodo e as reações químicas entre o catodo e o banho fundido requerem atenção especial. Além disso os eletrodos Soderberg requerem especificações quanto à fluidez da pasta verde que são completamente diferentes das requeridas pelos eletrodos precocidos. Assim, o preenchimento de certas exigências do produto, que às vezes se contrapõem, dificulta e reduz a faixa de especificações das matérias primas, e a tecnologia da fabricação dos eletrodos.

3. MATÉRIAS PRIMAS

Originariamente o antracito foi a principal matéria prima para os eletrodos industriais mas em 1877 Charles Brush começou a utilizar o coque de petróleo, o que permitiu progressos sempre crescentes com a obtenção de coques cada vez mais selecionados, conseguindo-se, desta forma, produtos de alta condutividade, baixo índice de expansão térmica e resistentes às tensões originadas pelas variações de temperatura principalmente nos grandes eletrodos. O coque de petróleo é a matéria prima na manufatura dos eletrodos grafitizados dos eletrodos precocidos e dos eletrodos Soderberg na indústria do alumínio principalmente devido à sua extraordinária pureza. O coque de piche constitui uma excelente matéria prima principalmente do ponto de vista de consumo de anodo e é empregado principalmente na Europa. Para os fornos e letrotérmicos de maior porte o antracito é a matéria prima dos anodos amorfos, precocidos ou Soderberg principalmente por dar-lhes melhor resistência aos choques térmicos e é usado ainda, para a fabricação das soleiras catódicas das células de alumínio e fornos eletrotérmicos monofásicos ou, ainda, apenas como refratário neutro de fornos trifásicos.

COQUE DE PETRÓLEO

É um carbono obtido pela coqueificação do óleo residual das refinarias de petróleo. O produto final é denominado coque verde e contém considerável quantidade de matérias voláteis sendo posteriormente calcinado antes do seu uso. Esta calcinação é de grande importância por vários motivos:- elimina os voláteis, que se permanecessem para serem eliminados na operação de cozimento do eletrodo o tornariam excessivamente poroso; diminui o índice de contração do eletrodo; aumenta a densidade do coque e transformá-o de um material praticamente isolante em um bom condutor de corrente elétrica. Esta calcinação é necessária não só ao coque de petróleo como também ao antracito (coques de piche e metalúrgico já são calcinados no próprio processo de fabricação). Este grau de calcinação deve ser suficiente para dar ao eletrodo um baixo índice de contração. Ao mesmo tempo o coque deve ter alta reatividade, o que demanda baixa temperatura de calcinação. A indicação do grau de calcinação é dada pela densidade real do coque que se for baixa fornecerá um eletrodo de alta reatividade e alta resistência mecânica mas que poderá sofrer fortes contrações em operação com a formação de trincas, deformações e rupturas. Por outro lado, uma densidade muito alta

pode causar um incremento ponderável de consumo por queima ou oxidação do anodo. A densidade real do coque de petróleo para eletrodos é especificada geralmente em $2,00 \pm 0,5$.

A calcinação é feita em fornos rotativos com queima de óleo ou gás natural, a cerca de 1.200°C .

O teor de cinzas deve ser baixo para evitar a contaminação do metal produzido no forno, principalmente na indústria do alumínio, onde a meta principal é a pureza do metal obtido. Uma análise típica de coque de petróleo para produção de anodos para fornos de alumínio pode ser vista no quadro seguinte:-

	Coque de petróleo		Coque de piche nac.	Antracito calcinado.
	(a)	(b)	(c)	(d)
Densidade real	2,01 - 2,07	2,00	1,95	1,76
Cinzas (%)	0,38	0,41	0,60-0,82	10,05
Voláteis (%)	0,75	0,28	0,29	0,42
Resistividade (ohm/pol. ³)	0,00175-0,00191	-	-	-
Enxofre	1,06	1,53	0,56	0,81
Ferro	0,03 - 0,06	0,10	0,12	0,30
Silício	0,029-0,042	0,04	0,11	2,11

Fontes:-

(a) Pacific Northwest Economic Base Study For Power Market
US. Dep. of Interior - Boneville Power Administration
Vol. II part 7 B - Aluminium

(b,c,d) Alumínio Minas Gerais S/A - Médias de 1966

A produção de coque de petróleo do mundo ocidental é estimada em cerca de 15 milhões de toneladas anuais das quais 8 milhões são consumidas na indústria de alumínio. A produção Norte Americana (inclusive Canadá) é de 7.184.000 de toneladas. Os preços atuais situam-se hoje em US\$ 32,00 - US\$ 35,00/t FOB para coque de petróleo calcinado.

Não há produção brasileira de coque de petróleo mas a Petrobrás está interessada no assunto principalmente devido à possibilidade da utilização do coque de petróleo na siderurgia. Há boas perspectivas de que o coque de petróleo venha a ser produzido no Brasil nos próximos 3 anos.

COQUE DE PICHE

É resultante da coqueificação de um piche de alcatrão de alto ponto de amolecimento e produzido nas células usuais das coquearias de usinas siderúrgicas. Sob certos aspectos o coque de piche é superior ao coque de petróleo na fabricação de eletrodos. O teor de enxofre do coque de piche é bem mais baixo o que reduz a formação de sulfuretos principalmente com os pinos de aço de contacto dos anodos dos fornos de alumínio. Além disso como os aglomerantes usados na fabricação dos eletrodos são derivados de alcatrão de carvão o eletrodo cozido será composto de dois coques que, no caso do coque de piche, serão provenientes de uma mesma matriz - alcatrão de carvão mineral e, portanto, será um produto constituído praticamente de uma só fase, ao contrário do eletrodo de coque de petróleo, que será constituído de coques provenientes de matrizes diferentes - petróleo e alcatrão de carvão mineral, e portanto com 2 fases. Como há certas diferenças entre esses coques, o seu comportamento no eletrodo durante a operação do forno é diverso, principalmente quanto à reatividade. Normalmente um deles oxida-se preferentemente resultando que partículas do eletrodo perdem suporte acarretando um desagregamento contínuo com evidente aumento de consumo. O consumo do eletrodo de coque de piche é menor devido à oxidação ser uniforme e não seletiva.

O coque de piche é produzido em pequena escala principalmente na Europa e no Japão. No Brasil a Cia. Siderúrgica Nacional vem produzindo coque de piche mas tal produção está em vias de paralização por ser anti-econômica. No quadro podem ser vistas as especificações usuais de um coque de piche. O preço é NCr\$ 195,00/t FOB, Volta Redonda.

ANTRACITO

O antracito é o tipo mais nobre dos carvões de pedra. Na indústria de eletrodos é usado um semi-antracito (classificação ASTM) com 85-90% de carbono fixo e cerca de 10-15% de cinzas + matérias voláteis.

Como no caso de coque de petróleo e pelas mesmas razões, deverá ser calcinado previamente, e quando destinado a soleiras catódicas esta calcinação é feita preferentemente em fornos elétricos verticais em que o próprio antracito é resistência. Os fornos mais modernos deste tipo dão ao antracito uma grafitização incipiente que lhe confe-

re certas propriedades como maior resistênciã à penetração de eletrolito nos fornos de alumínio e maior resistências a choques térmicos.

O antracito é usado em eletrodos amorfos precozidos e Soderberg para fornos destinados à produção de gusa, carbureto, ferro-ligas e nas soleiras dêstes fornos e das células eletrolíticas de alumínio. Não é utilizado na fabricação de eletrodos de grafite e nos anodos das células de alumínio devido ao teor de cinzas.

Prevê-se uma substituição lenta porém contínua do antracito por coque petróleo na manufatura de eletrodos, por motivos econômicos. Os produtores tradicionais são Europa e Estados Unidos e o preço no mercado americano é US\$ 20,00/t para o antracito verde e US\$ 50,00/t para o calcinado, FOB. Há no Brasil um "carvão antracitoso" em Santa Catarina, inadequado à fabricação de eletrodos devido ao alto teor de cinzas.

O AGLOMERANTE

O aglomerante usado para aglutinar as partículas de coque é um piche derivado de alcatrão de carvão mineral, que é um dos numerosos e preciosos sub-produtos obtidos na fabricação do coque metalúrgico pela carbonização ou coqueificação do carvão de pedra. O desenvolvimento dos processos de coqueificação começou no século XVI, na Inglaterra, em consequência da falta de carvão vegetal para atender o crescimento da indústria do aço. Por mais de 200 anos os sub-produtos não eram recuperados e o forno tipo "beehive" que foi introduzido nos EE. UU. em 1841 e que desperdiçava todos os sub-produtos só começou a ser substituído quando em 1895 foi posto em funcionamento o primeiro forno com aproveitamento de sub-produtos, em Rochester, N.Y. Daí em diante este tipo de forno foi sendo continuamente desenvolvido até às modernas baterias de hoje que produzem uma variadíssima quantidade de coques industriais e sub-produtos que são matéria prima de nova indústria, a Carboquímica.

Os processos de coqueificação podem ser classificados, de acordo com a temperatura empregada, em processos de alta temperatura.. (800 - 1100 °C) e processos de baixa temperatura (600 °C).

O processo a alta temperatura produz os piches com propriedade mais indicadas para a manufatura de eletrodos. Em uma coqueria con

vencional o carvão previamente selecionado, britado e misturado é carregado nas células individuais de baterias de cerca de 50 unidades, com capacidade de cerca de 12 a 20 toneladas de carvão por célula e que são construídas com refratário de alta qualidade. Entre duas células flue gás cuja queima vai fornecer o calor necessário à operação e cujo sentido é invertido periodicamente (cada 20 ou 30 minutos) para prover um aquecimento uniforme. O carvão é aquecido fora do contato do ar e funde-se em uma massa grossa e viscosa com desprendimento de gases e vapores. Com o aumento de temperatura a massa fundida solidifica-se em um coque poroso que se contrai e quebra em pedaços característicos. O processo continua até o carvão da parte central ter fundido e resolidificado. A manutenção deste ciclo é garantida pelo aquecimento das paredes a 1.000 - 1.100 °C. Os vapores e gases destilados do carvão em contato com as paredes aquecidas sofrem uma pirólise que confere ao alcatrão resultante certas propriedades que são diferentes das encontradas no alcatrão destilado a baixas temperaturas. Os vapores e gases são recolhidos por um coletor principal onde são submetidos a um "spray" de licor de amônia que condensa a maior parte do alcatrão e amônia do gás. O condensado vai a um separador onde os dois são separados e bombeados para depósitos. Uma porção do licor de amônia é recirculado. O gás remanescente vai a um refrigerador primário onde condensam mais alcatrão e amônia e o gás restante segue para tratamentos posteriores de destilação para obtenção de benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, etc. Uma parte do gás é usada para estágios de reaquecimento, no processo.

No fim do ciclo o coque é descarregado da célula para o carro que o leva para o sistema de apagamento e daí para a estocagem.

O alcatrão bruto sofre um tratamento a quente onde alguns dos seus constituintes são polimerizados ou decompostos. As condições do processo são afetados por fatores vários como natureza e origem do alcatrão, a temperatura de aquecimento, o tempo durante o qual ele é exposto ao fracionamento ou condições de polimerização, a pressão ou o vácuo usados e o grau e tipo de agitação.

Existem vários tipos de instalações e no princípio eram usados exclusivamente processos descontínuos. Com a necessidade de aumentar a capacidade de produção foi dada especial atenção ao desenvolvimento dos processos contínuos, hoje quase exclusivamente usados.

A destilação do alcatrão fornece uma variedade grande de produtos que são empregados na manufatura de drogas orgânicas sintéti-

cas, indústria de plásticos, farmacêuticos, etc. O resíduo, após terminado o processo, constitui o piche cujo tipo varia de acordo com o tipo do alcatrão usado e com as condições do processo.

A estrutura física do piche ainda é matéria de conjeturas. Segundo Dickinson os hidrocarbonetos de piche acham-se em estado coloidal no qual as unidades são formadas de um núcleo de hidrocarbonetos de peso molecular elevado ou mesmo partículas de carbono de dimensões coloidais, envolvidas por camadas de hidrocarbonetos de peso molecular - mais baixo. As micelas seriam dispersas em um meio oleoso, sem descontinuidade de fase entre os núcleos e o óleo. Para Wood e Phillips o piche é um fluido super refrigerado cujas propriedades podem ser explicadas pela teoria dos coloides.

A composição química do alcatrão é ainda obscura. O número e a complexidade dos compostos químicos presente é enorme, talvez da ordem de 10.000, tendo sido isolados componentes com peso molecular 330. Este desconhecimento da estrutura e composição química exata dos piches dificulta tremendamente a fixação de outras especificações que não as baseadas em testes arbitrários. Geralmente as propriedades especificadas para eletrodos incluem as quantidades insolúveis em certos solventes, resíduos de coqueificação, peso específico, ponto de amolecimento, testes de destilação, teor de cinzas e relação carbono/hidrogênio.

Usualmente os produtores de eletrodos baseiam seus padrões de piche em tipos que eles sabem, pela prática, dar uma performance satisfatória aos eletrodos quando em operação. Mesmo assim os testes usados para especificar os piches não são absolutos para o fim a que se destinam; a variação entre uma determinada especificação é grande entre os vários produtores de eletrodos e isto deve-se à características peculiares, como tipo de eletrodo, seu uso, natureza da matéria prima, etc. Além disso, vários testes para definir uma certa especificação não são comparativos.

Atualmente a pesquisa está voltada para a determinação de correlações entre as propriedades e características do piche e as do eletrodo, já tendo sido estabelecidas algumas delas.

O quadro abaixo mostra algumas especificações para piches de eletrodos e mostra claramente a variação existente.

Propriedade	ALCAN	ALCOA	SVENSKA	ELEKT.	URSS
Ponto amolecimento (método)	-	95-100 Cubo ar	90 K e S	80 Anel e bola	65-75 K e S
Análise em solventes					
Insol. tolueno %	-	-	-	20(min)	20-28
Insol. benzeno %	-	26(min)	-	-	-
Insol. quinolina %	-	6-13	-	-	-
Insol. benzeno me- nos insol. em quinolina %	-	17(min)	-	-	-
Resinas M %	-	-	22(min)	-	-
Pêso específico	-	1.29(min)	1.30(min)	1.285(min)	-
Resíduo de coqueifi- cação (método)	50 Aluminium Laboratories	50 Conradson	55 -	55 Elkem	35-40 Gost
Relação C/H x valor de coqueificação	90(min)	-	-	-	-
Cinzas %	0,3	0,25	0,1	0,3	0,3

Fonte:- "Electrode Pitch", B.E.A. Thomas, Artigo publicado em "The Gas World", Abril de 1960.

De acôrdo com o quadro as propriedades usualmente considera-
das são:-

Ponto de amolecimento - que dá uma indicação de trabalhabi-
lidade que o piche confere à pasta quente durante seu amassamento. Deve
ser baixo o suficiente para conferir boas características de fluidez à
pasta dos eletrodos Soderberg, que por não ser extrudada ou prensada
como nos eletrodos precocidos e grafitizados, deve fluir sozinha ocupan-
do todo o espaço delimitado pela camisa do eletrodo.

Pêso específico:- fornece indicações sôbre a aromaticidade
do piche e a provável densidade e resistência mecânica do eletrodo. Aro-
maticidade alta no piche significa boa estabilidade térmica e baixo coe-
ficiente de expansão e contração durante o cozimento.

Valor de coqueificação ou resíduo de coqueificação - parte do piche permanece após o cozimento do eletrodo e é coqueificada, solidificando-se e aderindo fortemente as partículas do agregado, do mesmo modo que a pasta de cimento, areia e água, ao endurecer, adere à brita de um concreto formando um só bloco. Este coque possui dois componentes que possuem estrutura diferente sendo um deles friável, pulverulento, ao passo que o outro é duro, compacto e que possui a propriedade de aglutinar as partículas, sendo denominado "binding coke" em contraposição ao outro componente, o "filling coke".

Solventes - A classificação dos componentes dos piches de acordo com as porções extraídas por diferentes solventes é muito usada e há um bom número de nomenclaturas propostas. Uma das mais usadas é a de Mallison, que divide o piche em 6 frações, de acordo com a solubilidade em óleo antracênico, piridina, benzeno ou tolueno, metanol e metanol com água, como mostra o esquema abaixo:-

Solvente	Fracções ou resinas				Óleos	
	H	M ₁	M ₂	N	m	n
Óleo antracênico	insol.	sol.				
Piridina		insol.	sol.			
Benzeno			insol.	sol.		
Metanol				insol.	sol.	
Metanol + Água					insol.	sol.

Na classificação acima H = Hoch Molekulare, M e m = Mittel Molekulare e N e n = Niedrig Molekulare.

As frações H do piche, praticamente insolúveis, são formadas de componentes de grande peso molecular (da ordem de 2.000) podendo também conter partículas de carbono elementar e bastante matéria inorgânica. Seu papel principal, no piche, é de material de enchimento, praticamente inerte, incrementando o resíduo de coqueificação e a densidade. Parece que influem, também, na resistência mecânica do eletrodo cozido e se a quantidade é elevada restringe a fluidez do piche através dos vazios dos agregados e diminui a fluidez da pasta verde. Isto é importante nos anodos Soderberg onde a pasta deve ter uma fluidez suficiente para moldar-se e preencher completamente o espaço existente limitado pela

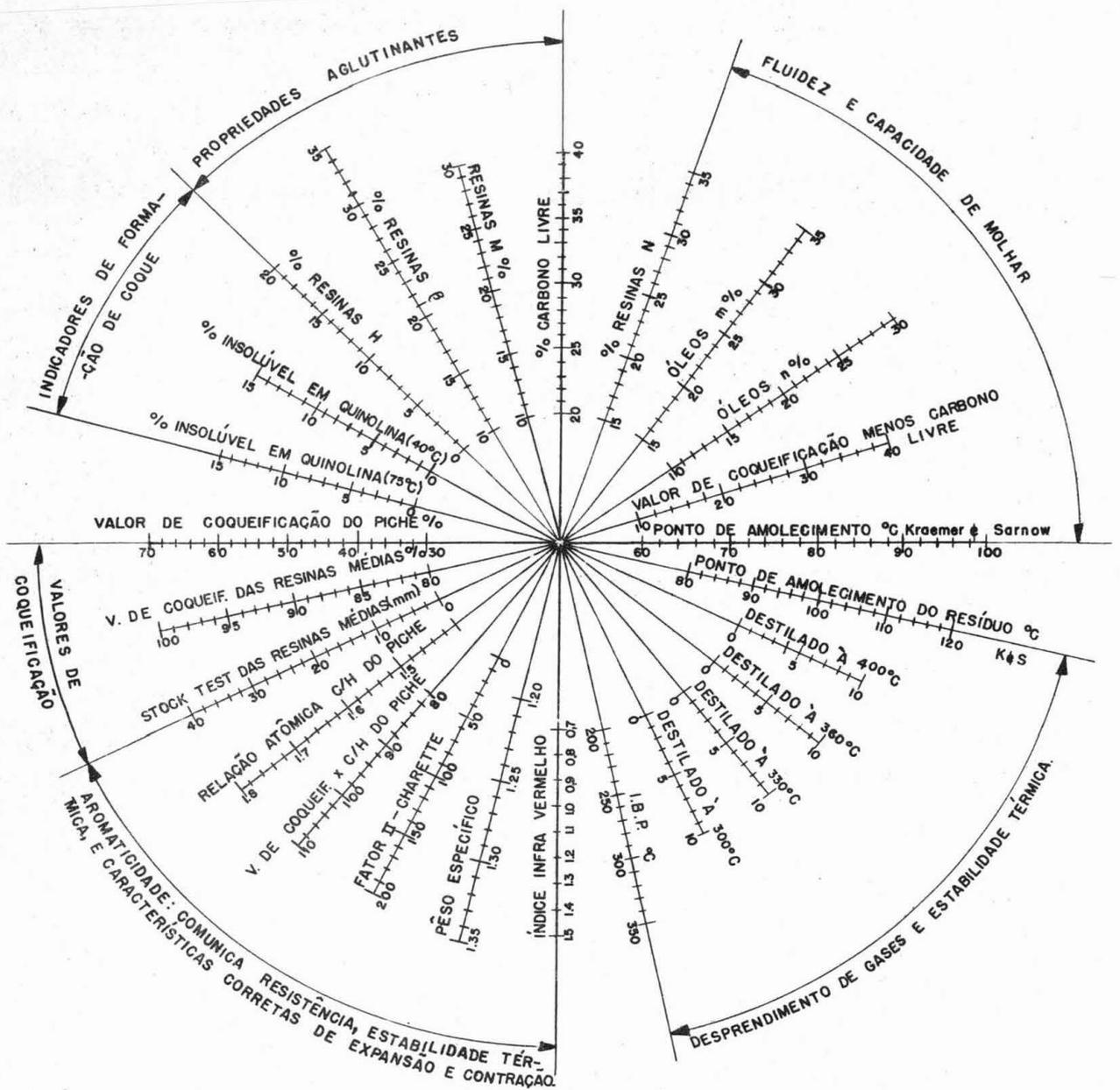


Fig.2-DIAGRAMA POLAR DAS
PROPRIEDADES DO PICHE

Algumas fábricas do grupo ALCAN adotam "Pitch index quality" $PQI = 3,1 (C/H \times \text{cocking value}) + 42$. Segundo este critério os piches ótimos tem o PQI acima de 360, os piches bons entre 330-360 e os piches piores abaixo de 330. A título de curiosidade a fig. 2 apresenta um diagrama de Thomas para visualizar as propriedades do piche.

4. FABRICAÇÃO DE ELETRODOS

A fabricação dos eletrodos pode ser vista no diagrama combinado da figura 3 que mostra os principais estágios na produção dos vários tipos.

Para qualquer dêles a matéria prima (coque de petróleo, coque de piche ou antracito) passa inicialmente por um secador seguindo — se moagem, peneiramento, classificação e ensilagem das várias fracções granulométricas. Estas fracções (de 3 a 5) são convenientemente pesadas, segundo a "receita" própria de cada produtor e descarregadas na misturadeira tipo carga ou contínua, aquecida durante o tempo necessário, até completa homogeneização sendo adicionado, então, o piche, granulado sólido ou fundido, continuando-se o amassamento até completa uniformização da pasta que é então, descarregada a 120 - 140 °C para uso imediato — pasta quente Soderberg que poderá ser colocada diretamente no topo dos anodos dos fornos ou ser moldada em blocos ou em briquetes para estocagem e entrega aos consumidores. Na fabricação dos eletrodos precocidos ou grafitizados ao ser descarregada da misturadeira a pasta é imediatamente moldada por vibração, pressão ou extrusão sob pressão de 5.000 até 10.000 t., em formato de cilindros, prismas, etc., que são imediatamente resfriados à água e estocados, antes de seguirem para o estágio seguinte que é o de cozimento, a cerca de 1.000 - 1.200 °C em fornos contínuos especiais — "ring furnaces" — aquecidos a óleo, onde o ciclo completo de aquecimento — cozimento — resfriamento leva cerca de 40 dias, pois o cozimento sob pequeno gradiente de temperatura desenvolve as qualidades dos eletrodos. Todavia estão sendo desenvolvidos métodos de cozimento que deverão durar apenas minutos.

Nas células de cozimento os blocos verdes são envolvidos por coque fino para evitar contacto com ar e obter melhor uniformização de temperatura. Após o ciclo completo de cozimento os blocos são usinados e inspeccionados constituindo os eletrodos amorfos precocidos. Os eletrodos grafitizados após o cozimento, passam por um processo de impregnação de piche fundido, sob pressão, a fim de diminuir sua porosidade e

aumentar a densidade indo em seguida para o forno Acheson de grafitização, a cerca de 3.000 °C após o que são usinados e inspeccionados para entrega.

GRANULOMETRIA

Pode-se dizer que em todos os tipos de eletrodos são produzidos com agregado, cujo tamanho das partículas varia de 1 micron a 20 mm. Na prática o controle granulométrico é limitado entre 1/2" e a fração que passa em 200 mesh ou 325 mesh em certos casos. A composição granulométrica do agregado tem importância vital na futura performance do eletrodo. Propriedades importantes como fluidez da pasta, contração durante o cozimento, condutividade e resistência mecânica sofrem influência direta da composição do agregado. Nos eletrodos grafitizados, por exemplo, para uma os diâmetros máximos de 0,38mm e 12,7mm as diferenças de algumas propriedades são:

	Diâmetro max.0,38mm/Diâmetro max.12,7mm	
Densidade aparente (g/cm ³)	1,55	1,44
Resistividade (ohm/mm ² /m)	8,5	11,6
Módulo de Young (kg/cm ²)	8,21 x 10 ⁴	4,5 x 10 ⁴
Expansão térmica (mm/mm °C)	10 x 10 ⁻⁷	19 x 10 ⁻⁷

AGLOMERANTE

A quantidade de piche varia de 15% (do peso da pasta) em eletrodos precocidos e grafitizados até 35% em pastas para anodos Soderberg que necessitam ter uma fluidez desnecessária às pastas que originam os eletrodos precocidos e que são moldadas sob pressão. Ainda por este motivo estes eletrodos consomem piches mais duros, de ponto de amolecimento mais alto, maior densidade e maior estabilidade térmica que os piches usados nas pastas Soderberg. Além disto os eletrodos precocidos podem ter os defeitos detetados antes do seu uso o que evidentemente é impossível nos eletrodos Soderberg; daí os cuidados necessários na seleção dos piches para o emprego na pasta Soderberg.

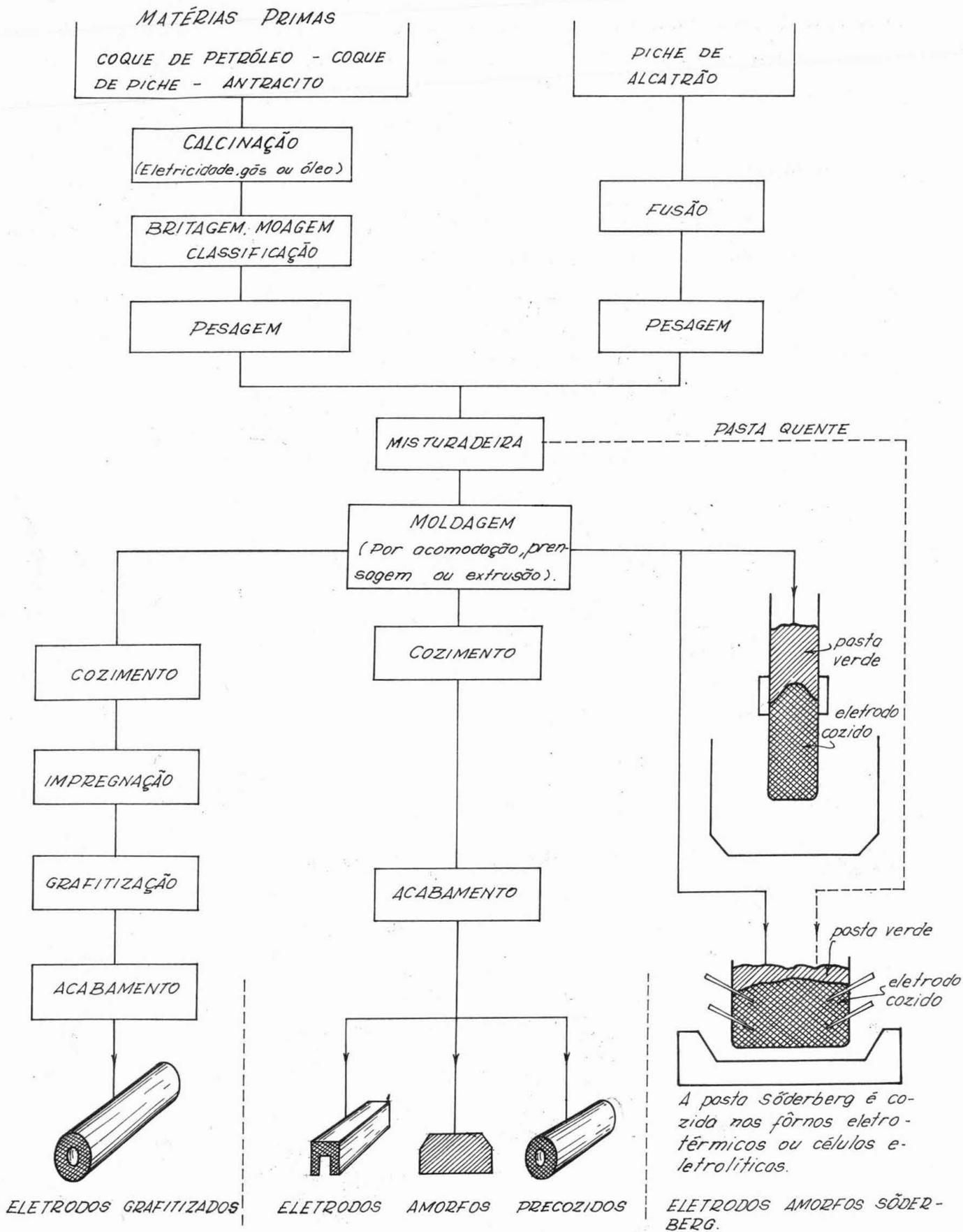


Fig.3 - DIAGRAMA DOS VÁRIOS ESTÁGIOS DE PRODUÇÃO DE ELETRODOS.

5. ELETRODOS SODERBERG

O eletrodo Soderberg resultou da pesquisa de um tipo de eletrodo que fôsse contínuo evitando as interrupções na marcha dos fornos para a troca de eletrodos. C.W. Soderberg e seus colaboradores, após alguns anos de experiências e tentativas, lograram êxito e puderam, em 1918, mostrar o funcionamento do primeiro eletrodo contínuo de auto-cozimento que levou o seu nome. Sua grande vantagem, além de evitar as paralisações era o de tornar possível a construção de fornos maiores desde que o diâmetro do eletrodo podia ser muito maior que o dos eletrodos precozidos e isto foi o ponto de partida do grande desenvolvimento da tecnologia dos fornos eletrotérmicos e - principalmente - das células eletrolíticas de alumínio onde começou a ser utilizado em 1923, na Noruega, na A/S Vigeland's Brug, subsidiária da The British Aluminium Company, onde os anodos eram circulares. Em 1931 começaram a ser usados os anodos retangulares.

Os eletrodos Soderberg apresentam, ainda outras vantagens sôbre os eletrodos precozidos como:

1. Custo muito mais baixo pois o cozimento é feito à custa do calor desprendido no forno.
2. O consumo é menor, a superfície exposta à oxidação é protegida pela camisa.
3. O rendimento do forno é maior em virtude da continuidade da operação que também é beneficiada, não havendo necessidade da "nipleagem" usual aos precozidos e grafitizados.
4. A capacidade do forno é aumentada pois o eletrodo Soderberg pode ser operado com maior densidade de corrente que o precozido. Nos fornos eletrotérmicos a camisa de aço e as aletas internas colaboram na condução da corrente.
5. Podem ser construídos teoricamente em qualquer tamanho. Os eletrodos podem ser dispostos em triângulo ou em linha. Como a corrente elétrica é introduzida quase no nível da carga consegue-se uma considerável redução de resistência ôhmica e reativa o que torna possível a construção de fornos grandes.

CÉLULAS ELETROLÍTICAS DE ALUMÍNIO

Tão logo ficou demonstrada a possibilidade operacional do eletrodo contínuo de auto cozimento começaram as experiências para entender seu uso às células de redução de alumínio. A maioria das usinas

existentes foi construída em tórno de 1930 e durante a segunda guerramun dial; em 1950 aproximadamente 50% das células eletrolíticas de tôdas as usinas do mundo ocidental operavam com eletrodos Soderberg e em 1960 es ta percentagem elevava-se a 60%. Faltam-nos dados recentes mas é de se supor que esta taxa deve ter aumentado bastante.

Apesar de operacionalmente mais vantajoso pois suprime uma complicada estrutura rígida e estanque para conter a pasta verde e in- troduzir a corrente na parte cozida, o eletrodo precozido obriga a uma pesada inversão em instalações para a sua fabricação, principalmente pa ra seu cozimento. A pasta Soderberg é de fabricação relativamente simples. Uma cuidadosa seleção de matérias primas, e um adequado contrôle na fa- bricação fornecem uma pasta que conduzirá a um eletrodo de muito boas características.

Todavia, uma nova usina de alumínio custará por tonelada/a- no de capacidade, considerando fixos outros fatores, importâncias dife- rentes segundo o tipo de eletrodo e a produção anual desejada aproxima- damente de acôrdo com a seguinte tabela (médias):-

<u>Capacidade em 1.000t/ano</u>	<u>US\$ por t/ano</u>	
	<u>Eletrodos precozidos</u>	<u>Eletrodos Soderberg</u>
20	1150	1050
50	900	850
100	750	750
200	600	650

(Fonte: Mercado Brasileiro de Alumínio - Depto. Econômico BNDE - 1965)

As principais vantagens apontadas nos dois tipos são:- para os precozidos -

- 1) menor consumo de energia elétrica por tonelada de metal produzido;
- 2) maior facilidade de operação;
- 3) menor poluição da atmosfera interna da sala de fornos e da exterior.

Para os eletrodos Soderberg:

- 1) maior simplicidade de fabricação;
- 2) custo menor do kg de eletrodo.

As pastas para eletrodos Soderberg têm características inteiri- ramente diferentes daquelas destinadas a eletrodos precozidos, como já foi dito anteriormente. Normalmente a resistência mecânica, densidade da pasta cozida e o índice de contração aumentam com o aumento da finura do

agregado. O efeito da fracção que passa em 200 mesh é muito maior que o agregado grosso e deve ser regulado em tórno de 30% do agregado total. A elevação do ponto de amolecimento do piche também é benéfica ao eletrodo, principalmente porque aumenta a densidade e a resistênciã mecânica, mas aumenta também o índice de contração, o que não é desejável. Para um dado agregado, a quantidade de piche ótima é aquela que preenche os vazios e quantidades maiores ou menores resultam em eletrodo de qualidade mais baixa.

Para as granulometrias mais usuais o teor de piche varia entre 28 - 32%.

O consumo normal de pasta é de 0,52 - 0,55 kg por kg de metal produzido. Consumo extra é causado por oxidação seletiva que pode ser devida à quantidade exagerada de piche, sua qualidade, granulometria inadequada ou então por excesso de soda no banho pois sabe-se que a soda é catalizador na oxidação do carbono. O uso de inibidores adicionados ao piche para diminuir a oxidação, a tendência a pulverizar e o consumo está sendo estudado com perspectivas de sucesso. (B_2O_3 - $AlCl_3$ - $Al_2(SO_4)_3$ e outros).

As características de uma pasta para células de alumínio são:-

	<u>Pasta verde</u>	<u>Pasta cozida</u>
Densidade aparente	1,50 - 1,60	1,35 - 1,45
Densidade real	-	1,90 - 2,00
% de cinzas	0,35 - 0,50	-
% de silício	0,02 - 0,04	-
% de ferro	0,05 - 0,08	-
% matérias voláteis	20,0 - 23,0	-
% carbono fixo	76,0 - 79,0	-
Resistividade ($ohm/mm^2/m$)	-	60 - 80
Resistência à compressão (kg/cm^2)	-	250 - 300

FORNOS ELETROTÉRMICOS

Os processos para produção de carbureto de cálcio, ferro-ligas e ferro gusa em fornos elétricos tiveram seu notável desenvolvimento paralelo ao da produção de energia elétrica a baixo custo e ao do emprego e crescente aperfeiçoamento dos eletrodos Soderberg.

Comparados com os fornos a arco para aço, os fornos usados nos processos mencionados são denominados fornos de arco-resistência, onde a energia calorífica é gerada, em parte, pela resistênciã da carga à

passagem da corrente. A temperatura da extremidade inferior do eletrodo é de cerca de 1800 °C ao passo que no nível superior das placas de contacto é de cerca de 150 °C - 200 °C. Isto significa uma grande variação de temperatura ao longo de 3 ou 4 vezes o diâmetro do eletrodo e consequente variação de tensões internas. Por êste motivo, o coeficiente de expansão do eletrodo deve ser o mínimo para serem evitados trincas e quebras no eletrodo. Acrescente-se a isto o regime de subida e descida necessários no contrôle da operação do forno e que determina esforços de compressão e tração alternados, esforços resultantes da flexão originada pela rotação da cuba nos fornos modernos e teremos um quadro do que um eletrodo deve resistir. Se bem que tais eletrodos possam ser constituídos de coque de petróleo ou de coque de piche, normalmente o antracito é o material mais usado pois de todos os tipos usuais de carbono é o que tem melhores características de contração e expansão, sendo usado puro ou misturado com uma pequena parcela de coque metalúrgico. Uma análise típica desta pasta é:-

% cinzas	7	-	8
% voláteis	15	-	17
% carbono fixo	76	-	78
Densidade aparente (verde)	1,60	-	1,62
Densidade aparente (cozida)	1,40	-	1,45
Resistividade (ohm/mm ² /m)	70	-	90
Resistência à compressão (kg/cm ²)	150	-	300
% porosidade	20	-	22

Normalmente como os eletrodos dos fornos eletrotérmicos são circulares e de área muito menor que os eletrodos das células de alumínio além de operarem com a temperatura mais elevada, a pasta não necessita ser tão fluida e normalmente o teor de piche é em torno de 20-22% havendo também, uma pequena diferença na granulometria do coque. O consumo é muito variado conforme o produto fabricado, tipo do forno, processos operacionais, etc. Para fornos produzindo gusa, por exemplo um consumo de 2.500 kwh/t pode ser reduzido de 1.000 kwh/t se é usada uma instalação de pré-aquecimento e pré-redução do minério da carga, à custa do próprio calor gerado no forno.

6. CATODOS

Ao contrário dos anodos dos vários tipos de fornos, que são consumidos por queima durante o processo e têm que ser substituídos ou

regenerados continuamente, os catodos ou soleiras condutoras são praticamente estáveis, sofrendo entretanto, uma corrosão ou impregnação de materiais do leito ou do banho tanto mais lenta quanto melhor a matéria prima utilizada e mais acurada a sua execução. Como os anodos, podem ser constituídos de blocos precozidos ou de uma pasta úmida vigorosamente compactada - caso das soleiras ou revestimentos monolíticos - e que terá que sofrer um processo de cozimento antes do forno ser posto em operação; as vantagens e desvantagens de cada tipo podem comparar-se às mesmas existentes entre anodos precozidos e Soderberg. De um modo geral os blocos precozidos podem ser produzidos com qualidade superior por motivos óbvios mas o custo inicial é normalmente cerca do dôbro do revestimento monolítico porém duram ou resistem muito mais e um cálculo econômico preciso deve levar em conta além do custo inicial, a vida provável do revestimento, as diferenças operacionais, consumo de energia por queda de tensão, etc. No atual estágio parece que no cômputo geral há uma vantagem para os catodos de blocos precozidos, principalmente nos grandes fornos com amperagem elevada de 80.000, 100.000 e 130.000 A, pelo fato de ser possível produzi-los com características dentro de uma faixa muito reduzida principalmente no que concerne à estabilidade térmica. Como a superfície desses catodos é muito grande (5 - 10 m² para permitir uma baixa densidade de corrente) e sua espessura é pequena às diferentes tensões originadas pelas variações de temperatura, principalmente durante o período de cozimento, geralmente ocasionam fissuras e fendas que vão permitindo progressiva penetração de eletrolito que cristalizando-se em camadas mais frias expande-se deformando e desagregando o revestimento de carbono, o que desaconselha o uso de catodos monolíticos.

Como exemplo nas células de alumínio de 60 kA da Alumínio Minas Gerais S/A tem se conseguido vida média de 1.000 dias com revestimentos monolíticos à base de coque metalúrgico nacional da CSN e antracito calcinado americano, contra 1.200 dias com revestimentos de blocos precozidos importados.

As propriedades necessárias aos catodos são:-

- 1) boa condutividade elétrica;
- 2) resistência conveniente à desagregação e à fissuração;
- 3) boa resistência mecânica aos choques térmicos;
- 4) boa resistência à oxidação pelo ar e à corrosão pelos gases desenvolvidos na reação;
- 5) Inércia química ao contacto com o metal produzido e capacidade de dar bom contacto elétrico com êle.

O processo de fabricação é idêntico ao dos anodos: calcinação, moagem, classificação, pesagem das fracções e mistura com o aglomerante. Segue-se a aplicação direta no forno se for um revestimento monolítico ou moldagem em blocos para posterior cozimento em "ring furnaces", e cerca de 1000 - 1200 °C.

Os revestimentos monolíticos são feitos socando-se a mistura em camadas sob temperatura adequada de modo a se obter no final o formato desejado para a soleira com ou sem uso de fôrmas. Os blocos são justapostos com o uso de um cimento refratário, ou ligeiramente espaçados obturando-se a fenda com mistura verde socada. A corrente elétrica é conectada ao bloco por intermédio de barras de aço engastadas antes da montagem. Nas soleiras monolíticas de células de alumínio as barras são dispostas previamente e a mistura é compactada ao redor e acima delas. Nos revestimentos de fornos eletrotérmicos são usados tubos de cobre refrigerados à água. Nos fornos maiores trifásicos, a soleira não é condutora agindo apenas como refratário.

Há, atualmente, pesquisas em torno do uso de materiais especiais de ótimas características para substituir os catodos convencionais nas células de alumínio levando a corrente diretamente à camada de alumínio depositado que seria o verdadeiro catodo. São os compostos RHM (refractory hard metals) à base de boretos e carboretos de titânio, e estão sendo feitas, também, experiências com blocos grafitizados em substituição dos blocos precozidos.

PRODUÇÃO NACIONAL

O Brasil não produz eletrodos precozidos ou grafitizados para fornos industriais mas está sendo montada na Bahia uma fábrica que deverá abastecer todo o mercado nacional, pela S/A White Martins, subsidiária da Union Carbide.

Os dois produtores nacionais de alumínio, a Cia. Brasileira de Alumínio em Sorocaba, S. Paulo e a Alumínio Minas Gerais S/A., em Ouro Preto/MG, produzem pasta Soderberg de coque de petróleo para as suas necessidades e a última produz, ainda, pasta de antracito para sua usina de ferro-ligas e abastece cerca de 80% das necessidades nacionais desta pasta.

-BIBLIOGRAFIA-

- OVE SANDERG Development of Production of Electrodes for High Temperature Electrolysis and Electrothermic.
Furnaces - Elektrokemisk A/S - 1963.
- B.E.A. THOMAS Electrode Pitch - The Gas World, April 1960
- F.N. PENSA Les Electrodes en Siderurgie - IRSID - 1954
- ELEKTROKEMISK A/S Calcium Carbide and Ferro Alloy Furnaces - Folheto nº 53
- BOWITZ AND SANDBERG Soderberg Anode Carbon in Cells for Electrolytic Production of Aluminium - The Metallurgical Society of AIME 1962.
- VEDERNIKOV AND VETYUKOV Tsvetnye Metally 40 - nº 1 - 1967 - Traduzido em ALCAN Report.
- BNDE Mercado Brasileiro de Alumínio - 1946 - 1967
- WALLACE AND ROBERTSON The Effect of Changes in Coke Aggregate Size Distribution on Properties of Soderberg Paste (ALCAN Report nº AW - 235 - 1)
- ELETRO CARBONIUM Pasta Per Elettrodi ad Autocottura - folheto s/nº
- ELEKTROKEMISK A/S Specifications and Laboratory Test Methods for the Production of Soderberg Electrode Paste for Aluminium Furnaces
- A. ROMWALTER Recent Data Concerning The Qualitative and Plant Control of Self Bakink Anodes Used in the Metallurgy of Aluminium (ALCAN Report- nº A-TM-310-62-18)
- SIGRI Shaped Carbon Bodies for Aluminium Electrolysis
- DARDEL Les Electrodes pour Fours à Arc - Revue de Metallurgie nº 3 - 1951.
- MULLER AND SHEA An Investigation of Aluminium Cell Cathode Liners and Materials - GLC - 1962
- RANSLEY The Application of the Refractory Carbides and Borides to Aluminium Reduction Cells (Aluminium Symposium - N.Y. 1962)
- ALLIED CHEMICALS Coal Tar Pitch - 1964
- JOURNAL DU FOUR ELETRIQUE-Números de 1962

DEBATE:

Mário Rennó (2)

- A primeira pergunta que faria é sôbre as propriedades que deve apresentar o eletrodo: propriedade de ser bom condutor de calor, eu tenho a impressão que seria o ideal, se fôsse ao contrário, que o material fôsse mau condutor de calor. Isso parece uma propriedade irrealizável na prática, mas tenho a impressão que seria melhor se êle fôsse mau condutor de calor, a não ser que isso seja fundamental no Sodeberg, mas num eletrodo pré-cozido, parece-me que se a con dutibilidade fôsse baixa isto seria favorável a manutenção dos contactos.

Lacerda

- Nos pequenos eletrodos isso seria desejável mas, nos grandes, deve haver uma uniformização de temperatura porque, haveria a variação de tensão interna das várias camadas do eletrodo e poderia causar à ruptura, deformações e trincas no eletrodo, principalmente nos grandes.

Prof. Rennó

- Quais são as causas principais das quebras sob tensão dos Eletrodos Sodeberg e a adoção dos eletrodos precozidos evita êste inconveniente, ou seja, nos eletrodos pré-cozidos é rara ou frequente a quebra sob tensão?

Lacerda

- Menos frequente do que nos eletrodos Sodeberg pois os eletrodos pré-cozidos podem ser pré-di-mensionados. Os defeitos podem ser detetados antes do uso o que não acontece com o Sodeberg. De fato o eletrodo Sodeberg é mais sensível à variações de calor e choque térmico. Os eletro dos pre-cozidos podem ser pre-dimensionados podem ser extrudados, prensados, de uma maneira muito melhor que o Sodeberg. Mas num fôrno em

que não tenho grande choques térmicos e eles resistem muito bem, principalmente eletrodos à base de antracito. Uma pasta de antracito com um pouco de coque metalúrgico é uma pasta praticamente imune em condições normais de operação num forno.

Rennó

- Na grande célula de 100 até 130 ou 140 KAmper, há necessidade, conveniência de adotar eletrodos pré-cozidos ou também os eletrodos Sodeberg podem ir a essas grandes capacidades que ultrapassam a 100 KAmper.

Lacerda

- Uma pequena tabela aqui que diz no custo US\$ = ton/anos, uma fábrica com o tamanho, com a sua capacidade. Tecnicamente, o eletrodo Sodeberg, pode ser usado em qualquer tamanho de célula. A pasta Sodeberg é de fabricação relativamente simples uma cuidadosa seleção de matérias primas, e um adequado controle na fabricação fornecem uma pasta que conduzirá a um eletrodo de muito boas características. Todavia, uma nova usina de alumínio custará por ton/ano de capacidade aproximadamente como segue: Uma fábrica de 20.000 ton/ano, se for usar eletrodos pré-cozidos, vai fazer um investimento de 1.150 US\$ ton/ano, contra 1.050 para eletrodos Sodeberg, para 50.000 ton. O eletrodo Sodeberg é mais barato 50 US\$, para 100 ton e acima de 200.000 o eletrodo pré-cozido, é uma vantagem no custo inicial da instalação lançada. Operacionalmente, não.

(1) José Machado Lacerda
Engº Civil - Superintendente Fábrica de Pasta de Eletrodos

(2) Dr. Mário Rennó Gomes
Prof. Catedrático de Metalurgia dos Metais Não Ferrosos na
Escola de Engenharia da UFMG
Engº. Tecnologista do Instituto de Tecnologia Industrial de MG.

