

CARACTERIZAÇÃO DE COQUE/ANODO PARA A INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO ⁽¹⁾

André Bastos Cardoso ⁽²⁾

Francisco José Moura ⁽³⁾

Resumo

Os custos relacionados com os anodos na produção de alumínio representam cerca de 14%, desta forma, os estudos visando maximizar a sua performance tornam-se relevantes e oportunos. As propriedades físico-químicas que afetam a qualidade do anodo são: formulação de piche e coque, assim como sua granulometria, reatividade do carbono ao CO₂ e ar, permeabilidade ao ar, densidade, resistividade elétrica e influência de elementos químicos como sódio, vanádio e enxofre. Durante vários anos, a Planta de Carbono da Valesul tem produzido anodo cozido dentro dos padrões máximos de qualidade. Todavia, foi observado que havia uma oportunidade de melhoria utilizando coque de petróleo de outra fonte. A Planta decidiu produzir anodos com coques de duas fontes diferentes. Os resultados laboratoriais e operacionais mostraram que os anodos fabricados com um dos coques apresentaram um melhor desempenho na cuba eletrolítica. Os anodos fabricados com este coque mostraram melhores resultados em termos de reatividade ao CO₂ e ar. Observou-se, também, que o teor de enxofre influenciou diretamente na qualidade dos anodos.

Palavras-chaves: Coque; anodo; Enxofre

¹ *Contribuição Técnica ao XVIII São Paulo.*

² *Engenheiro Químico, M. Sc, Gerente de Processo Redução Valesul Alumínio*

³ *Engenheiro Metalurgista, Professor PUC-RJ*

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, a fábrica tem estudado e aplicado diversas melhorias em seu processo de produção com a finalidade de produzir um anodo com melhor qualidade e baixo custo possíveis, que está diretamente relacionado ao maior ciclo de vida do anodo cozido na reação eletrolítica. A disponibilidade dos equipamentos para manutenção também é favorecida com o aumento do ciclo de vida do anodo cozido e, conseqüentemente, reduz o custo de manutenção.

O custo de produção de alumínio em uma moderna Unidade de Redução é mostrado na Figura 1. Pode ser percebido que o custo de capital tem o maior impacto no custo total.

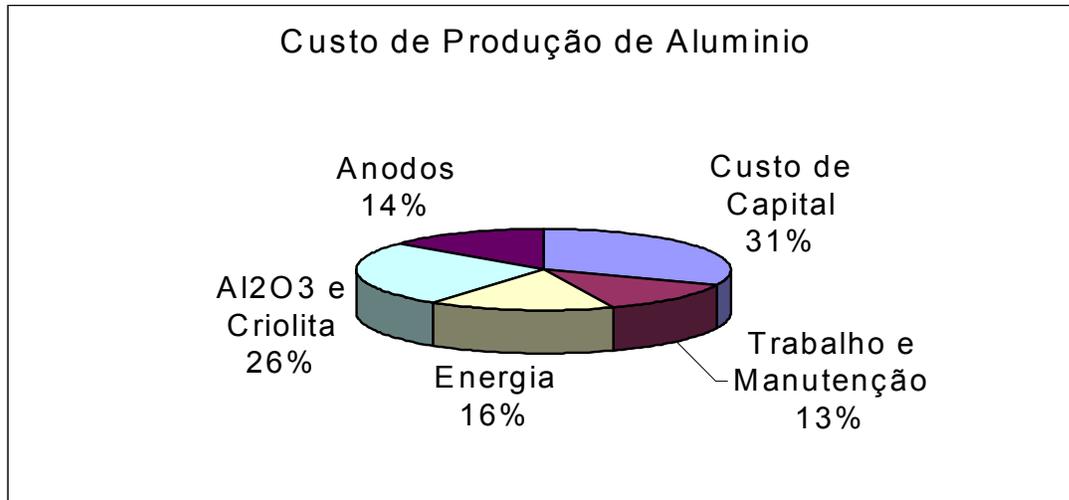


Figura 1. Custo de Produção de Alumínio.

O custo de produção de anodos é de 14% do custo de produção de alumínio. Pode ser visto na Figura 2, que o custo do coque tem impacto considerável no total de produção do anodo, o que torna relevante e oportuno estudar a maximização do desempenho do anodo cozido na cuba eletrolítica.

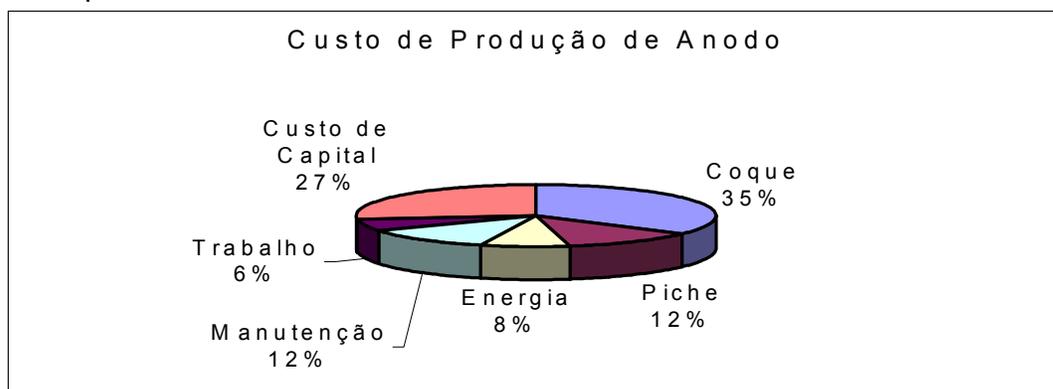


Figura 2. Custo de Produção de Anodo.

Com as melhorias de processo de produção aplicadas, a planta alcançou um ponto de estagnação de melhoria na qualidade do anodo. Foi observado que o coque de petróleo com diferentes características físico-químicas influencia diretamente na qualidade do anodo cozido, e a Planta decidiu produzir anodos com

coque de petróleo de outra fonte a fim de verificar o impacto da qualidade da matéria-prima no desempenho do anodo cozido na reação eletrolítica.

O objetivo deste trabalho é correlacionar as propriedades físico-químicas do coque e do anodo com o desempenho do anodo cozido na cuba eletrolítica. Os resultados laboratoriais e de trabalho mostraram que o teor de enxofre influenciou diretamente na qualidade dos anodos cozidos e, conseqüentemente, no seu desempenho na reação de eletrólise.

2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO

Alumínio primário é produzido pela eletrólise da alumina em cuba eletrolítica. Esta cuba consiste de um tanque de aço revestido com material isolante e carbono (bloco catódico) na parte inferior; o anodo está imerso no eletrólito e a alumina é alimentada pelo topo. O eletrólito é constituído de sais fundidos – criolita, Na_3AlF_6 ($\text{NaF} + \text{AlF}_3$) e aditivos, principalmente a fluorita, CaF_2 . O alumínio líquido reduzido é acumulado no fundo.

O eletrólito é utilizado para dissolver a alumina. Aditivos são adicionados para modificar as propriedades físico-químicas dos sais fundidos, baixando o ponto de fusão do eletrólito.

O anodo é usado para conduzir a corrente elétrica e favorecer a reação de redução da alumina pela diminuição do potencial de oxigênio do banho.

Por diferença de densidade o Al reduzido vai para o fundo da cuba, de onde é retirado por sucção .

Reação de Eletrólise da Alumina

Os anodos são utilizados para fazer a eletrólise do Al_2O_3 e atuam como agente redutor, diminuindo o potencial de oxigênio do banho.

- dissolução da alumina: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{+3} + 3\text{O}^{-2}$
- redução do íon alumínio: $\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Al}^0$
- diminuição do potencial de O_2 : $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
- consumo indesejado do anodo: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

A reação esquemática de redução é: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C} = 2 \text{Al} (\text{l}) + 3/2 \text{CO}_2 (\text{g})$

Os anodos reagem com o oxigênio presente no banho e, após atingir uma determinada perda de peso são retirados das cubas (ciclo de vida). O resíduo do anodo (“butts”) é reciclado. O consumo teórico de carbono, aquele essencialmente utilizado na redução, é de 334 kgC/ton. de alumínio.

Na Indústria de Alumínio, o ciclo de vida do anodo é extremamente importante na avaliação de desempenho de produção e devem ser considerados os seguintes aspectos:

- fatores operacionais da cuba: projeto, eficiência de corrente e temperatura do banho.
- qualidade do anodo: formulação do agregado, processo de cozimento, permeabilidade ao ar, resíduo de reatividade ao ar, resíduo de reatividade ao CO_2 , densidade, resistividade elétrica e condutividade térmica.
- qualidade das matérias-primas: coque e piche

O desempenho do anodo cozido nas cubas varia de 354 KgC/ton. a 484 kgC/ton. Alumínio. (Hume, 1999).

Os resultados laboratoriais e de trabalho mostraram que o teor de enxofre influenciou diretamente na qualidade dos anodos cozidos e, conseqüentemente, no seu desempenho na reação de eletrólise.

3 METODOLOGIA

Os testes foram realizados de janeiro a abril de 2001 a fim de garantir que os anodos fossem fabricados com resíduos de anodos apenas de uma fonte.

As amostras para análises físico-químicas obedecem uma padronização: devem ser retiradas da parte superior do anodo e sacados tarugos com 50 mm de diâmetro e de comprimento suficiente para que sejam cortados para o tamanho especificado da determinada análise.

A amostragem dos anodos cozidos foi feita de forma a garantir um lote de produção e sua rastreabilidade; verificar que o anodo identificado correspondesse ao respectivo coque utilizado; e não ocorrer desvios nos parâmetros de processo de fabricação do anodo.

A amostragem do peso dos resíduos após a eletrólise foi realizada, com garantia na rastreabilidade e no ciclo de vida, para que fosse observada a influência do tipo de coque.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito do Vanádio e Sódio

O vanádio atua como inibidor da reação de oxidação do carbono (HUME,1999). A Figura 3 mostra o teor de vanádio no anodo cozido fabricado com coque A e B. Os teores de V nos anodos produzidos com coque A e B apresentaram aproximadamente os mesmos valores. Portanto, os resultados de reatividade ao CO₂ e ar do anodo serão afetados por este elemento na mesma ordem de grandeza.

A Figura 4 mostra o teor de sódio nos anodos cozidos fabricados com coque A e B. O teor de sódio (Na) no anodo, que atua como catalisador da reação de oxidação do carbono, foi mantido dentro dos valores típicos esperados que poderiam influenciar na catálise da reação. Isto indica que os anodos sofreram o mesmo ataque catalítico do Na; e os resultados de reatividade ao CO₂ serão afetados por este elemento na mesma ordem de grandeza.

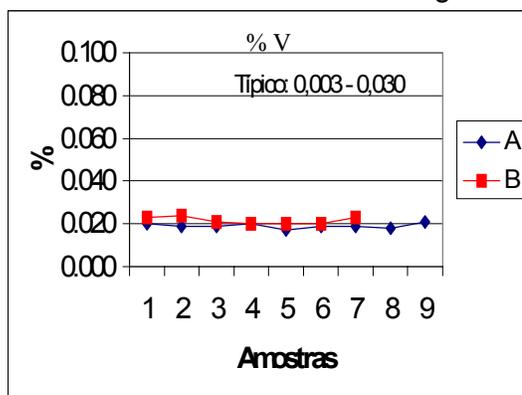


Figura 3. %V no Anodo

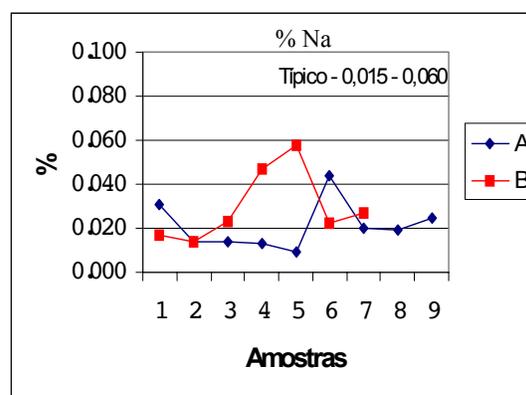


Figura 4. % Na no Anodo

Estes fatores mostram que os dois elementos químicos que afetam diretamente o desempenho do anodo, foram mantidos dentro de valores típicos esperados para os anodos fabricados com coque A e B.

4.2 Efeito da Permeabilidade ao Ar e Resistividade Elétrica

As Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, os resultados de permeabilidade ao ar e densidade dos anodos cozidos fabricados com coque A e B. Os anodos mostraram os mesmos valores de permeabilidade ao ar e densidade. Isto indica que teremos uma mesma área exposta de carbono para a reação com o CO_2 na reação eletrolítica e que isto não será um fator diferencial do consumo de anodo.

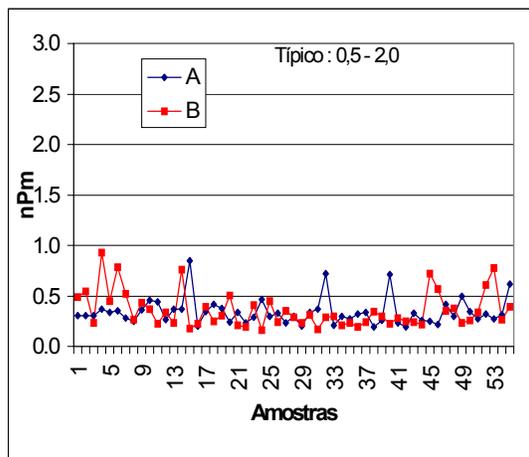


Figura 4. Permeabilidade ao Ar

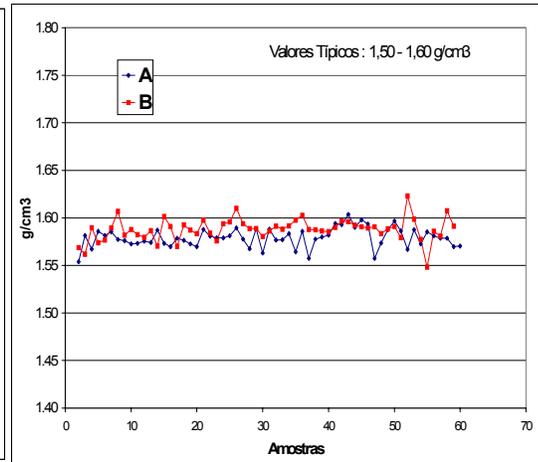


Figura 5. Densidade de Anodo Cozido

A Figura 6 mostra os resultados de resistividade elétrica dos anodos cozidos fabricados com coque A e B. Os anodos mostraram valores iguais de resistividade elétrica. Isto é um indicativo de que as variáveis do processo de fabricação e cozimento foram controladas e não sofreram alterações significativas.

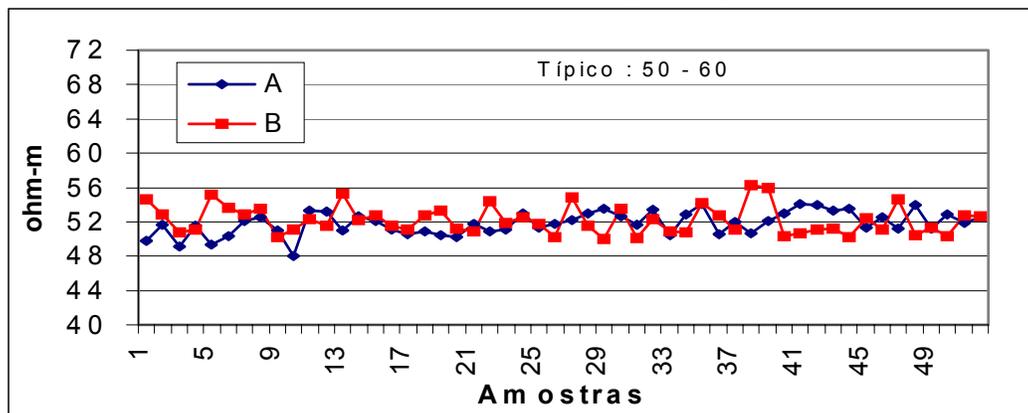


Figura 6. Resistividade Elétrica de Anodo Cozido.

4.3 Reatividade ao Ar e CO_2

As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, os resultados de resíduo de reatividade ao CO_2 e resíduo de reatividade ao ar para os anodos fabricados com

coque A e B. Os anodos fabricados com o coque A mostraram melhores resultados de resíduo de reatividade ao CO_2 e resíduo de reatividade ao ar em comparação com os anodos fabricados com o coque B. Isto indica que os anodos A têm melhor qualidade físico-química e, portanto, apresentarão melhor desempenho durante o processo eletrolítico.

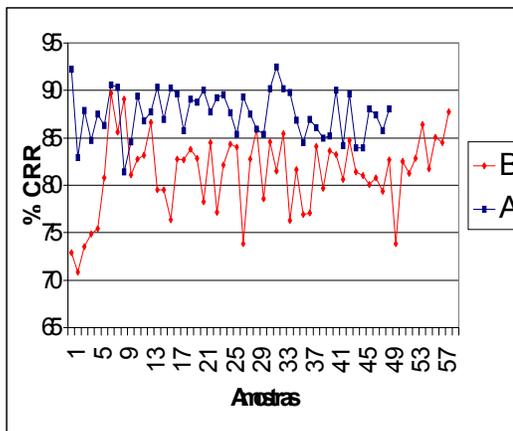


Figura 7. Resíduo Reatividade CO_2

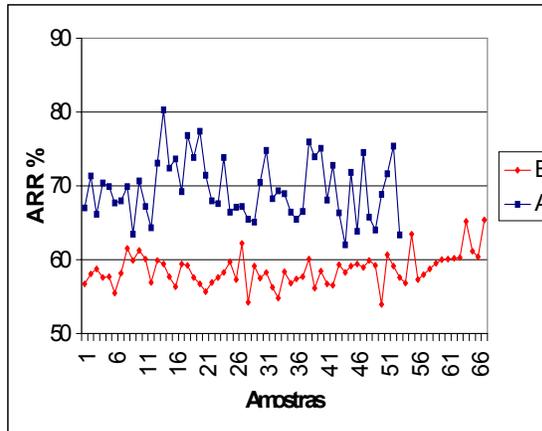


Figura 8. Resíduo Reatividade Ar

4.4 Influência do Enxofre no Resíduo de Reatividade ao Ar e CO_2

As Figuras 9 e 10 mostram, respectivamente, os resultados de resíduo de reatividade ao CO_2 e resíduo de reatividade ao ar em função do teor de enxofre dos anodos cozidos fabricados com coque A e B. Os anodos fabricados com coque A mostraram teores de enxofre maiores que os fabricados com o coque B. Isto indica que a Reatividade ao CO_2 e a Reatividade ao Ar foram influenciadas diretamente pelo teor de enxofre e, conseqüentemente, influenciarão o consumo de anodo na reação eletrolítica.

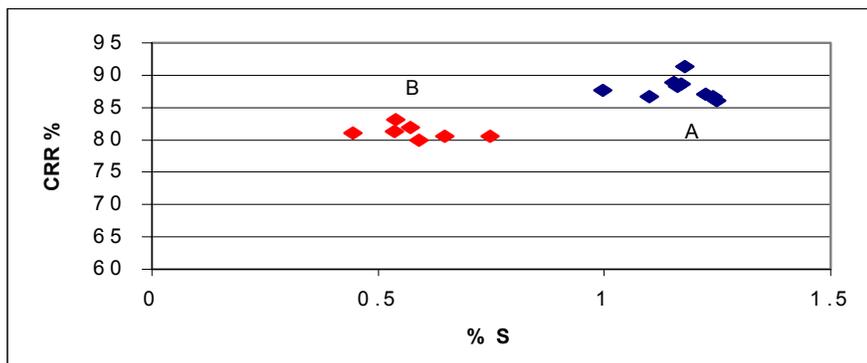


Figura 9. Resíduo de Reatividade ao CO_2 x Teor de Enxofre

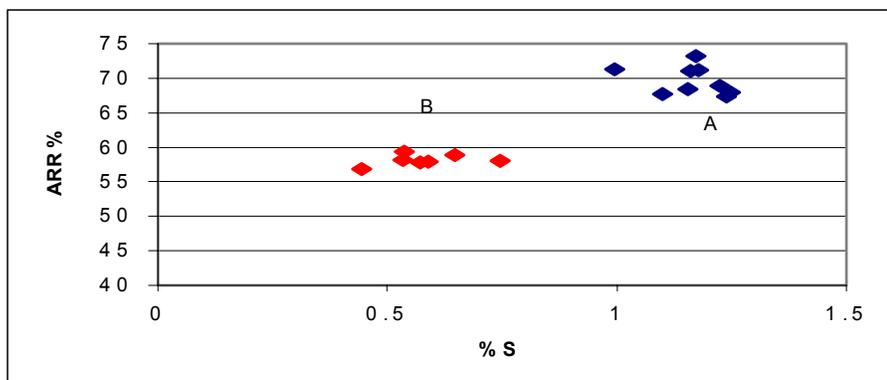


Figura 10. Resíduo de Reatividade ao Ar x Teor de Enxofre

4.5 Desempenho dos Anodos nas Cubas Eletrolíticas

A Figura 11 mostra o peso dos resíduos dos anodos retirados nas respectivas datas de saída da cuba, da mesma forma de quando os anodos pesaram em média 930 kg. O ciclo inicial de vida dos anodos foi de 21 dias, aumentado para 22 dias e retornando para 21 dias. Isto foi feito para avaliar o máximo desempenho dos anodos fabricados com coque A sem comprometer a pureza do metal.

Os resíduos dos anodos fabricados com coque A tiveram um peso maior (21 dias – 316kg e 22 dias – 295kg) que os resíduos fabricados com o coque B (21 dias – 294kg e 22 dias – 270kg dias) para o mesmo ciclo de vida. Isto indica que os anodos A tiveram melhor desempenho, ou seja foram menos consumidos.

Este fato era esperado, visto que os anodos fabricados com coque A tiveram melhores resultados de reatividade ao CO₂ e ao Ar, o que é justificado pela influência do enxofre nestas propriedades.

Peso Médio do Anodo - 930kg

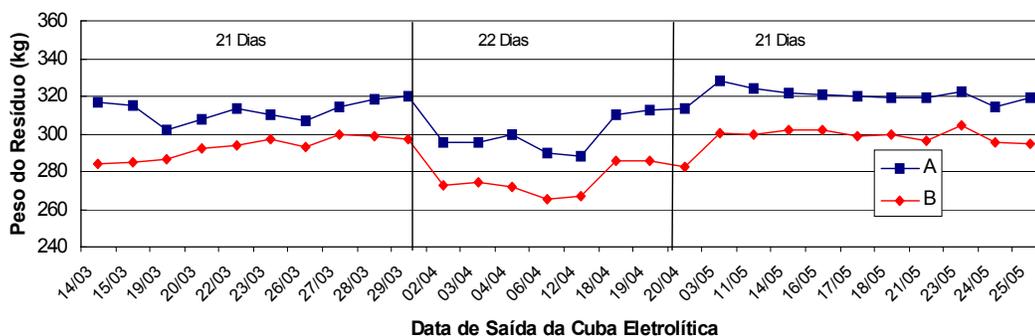


Figura 11. Desempenho dos Anodos nas Cubas Eletrolíticas

4.6 Microscopia Ótica de Coque

A Figura 12 mostra a micrografia de luz refletida dos coques A. A Figura 13 mostra o histograma de reflexão de cores para os coques A e B. Os histogramas de distribuição de cores refletidas mostraram o mesmo comportamento. É observado que há cores refletidas nas regiões do púrpura, do azul, do amarelo e do vermelho. Isto indica que as lamelas de carbono estão orientadas em todas as direções,

caracterizando estrutura isotrópica e mesmas propriedades físicas em todas as direções, justificadas pelos valores de resistividade elétrica similares para os anodos fabricados com coque A e B.

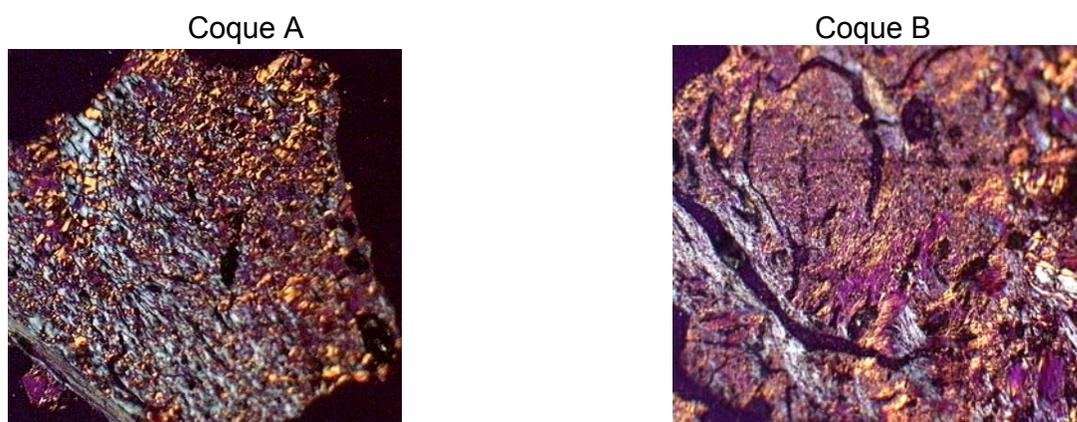


Figura 12. Micrografia de Luz Refletida dos Coques A e B 100X

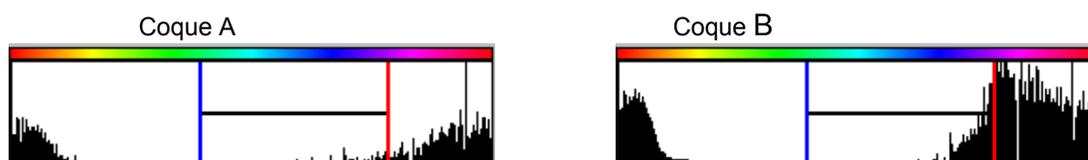


Figura 13. Histograma de Reflexão de Cores de Coque

5 CONCLUSÕES

Os resultados de teor de sódio e vanádio para os anodos fabricados com coque A e B apresentaram aproximadamente os mesmos valores e influenciaram, na mesma proporção, no desempenho do anodo na cuba eletrolítica.

Os resultados de permeabilidade ao ar e densidade mostraram, aproximadamente, os mesmos valores, indicando uma mesma área de exposição aos gases reagentes e, conseqüentemente, mesma ordem de grandeza no desempenho do anodo na cuba eletrolítica.

Os resultados de resistividade elétrica apresentaram, aproximadamente, os mesmos valores, indicando que a eficiência de corrente será afetada na mesma ordem de grandeza.

Os resultados de reatividade ao CO₂ e ar mostraram ser fortemente influenciados pelo teor de enxofre.

Os resíduos dos anodos fabricados com coque A tiveram um peso maior do que aqueles fabricados com o coque B para o mesmo ciclo de vida, mostrando que os anodos fabricados com coque A tiveram melhor desempenho.

O melhor desempenho dos anodos fabricados com coque A em relação ao B para os diferentes ciclo de vida é justificado pelos resultados de reatividade ao CO₂ e ar, visto que os outros parâmetros que poderiam influenciar, tais como: densidade, permeabilidade ao ar, resistividade elétrica e impurezas, foram mantidos dentro dos valores típicos esperados.

A análise microscópica mostrou ser uma importante ferramenta para auxiliar a avaliação da qualidade do coque. Com este método, foi possível determinar que os coques A e B apresentam a mesma estrutura isotrópica, justificado pelos mesmos valores de resistividade elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 ALVITE, Gerson Ferreira, CARVALHO, Roberto. **Coque de petróleo**: um importante insumo alternativo para a siderurgia brasileira. [S.l.: s.n.], [199?]
- 2 FISCHER, Werner K, KELLER, Felix, PERRUCHOUD, Raymond C. Interdependence between anode net consumption and pot design, pot operations parameters and anode properties. [S.l.]: **Light Metals**, 1991. p. 681-686.
- 3 FISCHER, Werner K, PERRUCHOUD, Raymond C. Influence of coke calcining parameters on petroleum coke quality [S.l.]: **Light Metals**, 1985. p. 811-824.
- 4 FISCHER, Werner K, PERRUCHOUD, Raymond C. Anodes: anodes for the aluminium industry. Switzerland: R&D Carbon, 1995. p. 281-290.
- 5 HUME, SHERALYN M. Anode reactivity: influence of raw material properties. Switzerland: R&D Carbon, 1999. p. 3-9; p. 230-236.
- 6 HUME, SHERALYN M., FISCHER, Werner K, PERRUCHOUD, Raymond C, METSON, James B., BAKER, R. T. Influence of petroleum coke sulphur content on the sodium sensitivity of carbon anodes. [S.l.]: **Light Metals**, 1993. p. 535-542.
- 7 KELLER, Felix, MANNWEILLER, Ulrich, PERRUCHOUD, Raymond C. **Anodes**: anodes for the aluminium industry. [S.l.: s.n.], 1995. p. 381-394.
- 8 KRUGER, Paulo Von. **Metalurgia**: fundamentos teóricos e suas aplicações na redução do alumínio. [S.l.: s.n.], 2000.
- 9 LES EDWARD, Franz Vogt, Jonh Wilson. Coke blending at anglesey aluminium. [S.l.]: **Light Metals**, 2001. p. 689-694.
- 10 MCCLUNG, Marilou, J., ROSS, Anthony, CHOVANEC, Gerald. A method to determine the optical baking level of carbon anodes. [S.l.]: **Light Metals**, 2000. p.473-479.
- 11 MCCLUNG, Marilou, J., ROSS, Anthony. A method to correlate raw material properties to baked anode core desempenho. [S.l.]: **Light Metal**, 2000. p. 481-486.
- 12 MANNWEILLER, Dr. Ulrich. Anodes: anodes for the aluminium industry. Switzerland: : R&D Carbon, 1995. p. 15-19;193
- 13 PERRUCHOUD, Raymond C., FISCHER, Werner K. Interdependence between properties of anode butts and quality of prebaked anodes. [S.l.]: **Light Metals**, 1991. p. 721-724.
- 14 PERRUCHOUD, Raymond C. Anodes: anodes for the aluminium industry. Switzerland: R&D Carbon, 1995. p 139.
- 15 RAO, Y. K. **Metallurgical transactions**. [S.l.: s.n.], 1971. p.1439-1446.
- 16 ROLLE, Jeffrey G., CZIKALL, Randy A. Use of coke air reactivity testing for predicting anode air reactivity. [S.l.]: **Light Metals**, 2001. p. 675-679.
- 17 RORVIK, Stein, AANVIK, Marianne, SORLIE, Morten, OYE, Harald. Characterization of porosity in cokes by image analysis. [S.l.]: **Light Metals**, 2001. p. 549-554.
- 18 RORVIK, Stein , AANVIK, Marianne, SORLIE, Morten, OYE, Harald. Characterization of optical texture in cokes by image analysis. [S.l.]: **Light Metals**, 2001. p. 603-609.
- 19 ROSENQVIST, Terkel. **Principles of extractive metallurgy**. [S.l.: s.n.], 1983. p. 447-449.
- 20 TREINAMENTO básico de operação de eletrodos. Rio de Janeiro, Alumar, 2001.
- 21 VALESUL ALUMÍNIO. **Manual da qualidade**: carbono. Rio de Janeiro: Valesul, 2001.

CHARACTERIZATION OF ANODE/COQUE FOR ALUMINUM INDUSTRY

*André Bastos Cardoso ⁽²⁾
Francisco José Moura*

Abstract

The anode related costs in the aluminum production is about 14%, therefore it is relevant and timely the studies concerning its performance maximization. The physical-chemistry properties that affect the anode quality are: pitch and coke proportion in the mixture, granulometry, CO₂ and air reactivity, air permeability, density, electric resistivity and some containing elements, such as sodium, vanadium and sulfur. During the last years the Valesul Carbon Plant has produced cooked anode within maximum quality. However, it was observed an opportunity of improving those qualities using another source of petroleum coke. The Plant decided to produce anodes using coke from two different sources. The main purpose of this master thesis is to correlate the coke and anode physical-chemistry properties with its performance in the electrolytic cell. The experimental and operational results showed that the anodes made with a particular coke presented a best performance in the electrolytic cell. The anodes made with this coke showed the best results in terms of CO₂ and air reactivity. It was also observed that the sulfur content directly affected the anode quality.

Key-words: Anodo; Coque de petróleo; Alumínio.