

REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ALUMINA EM PRESENÇA DE ESTANHO COMO SOLVENTE¹

Marcelo Breda Mourão²
Cyro Takano²
João Batista Ferreira Neto³

Resumo

A redução carbotérmica da alumina apresenta potencial rendimento energético superior ao do processo eletrolítico de obtenção de alumínio primário. Além disso, questões ambientais, grande área da instalação e de custo de capital fazem com que a busca por um processo carbotérmico viável continue apesar das dificuldades que tentativas anteriores encontraram. Estas dificuldades estão relacionadas a características termodinâmicas e cinéticas da reação de redução, bem como às altas temperaturas em que a reação é realizada, implicando na formação de carbetos de alumínio. Este trabalho estuda o emprego de estanho como solvente para coletar o alumínio produto da reação, de modo que a atividade do alumínio seja reduzida, evitando-se a formação de oxidocarbeto de alumínio. Termodinâmica computacional foi usada na análise teórica. Foram realizados experimentos entre 1.750°C e 2.000°C, em equipamento montado especialmente, sob pressões reduzidas de 0,7 bar a 0,1 bar, bem como experimentos a pressão atmosférica. Pelotas contendo alumina e grafita foram adicionadas a banho de estanho, contido em cadinho de grafita, por tempos definidos. O produto obtido foi caracterizado por microscopia ótica e eletrônica, e analisado por EDS.

Palavras-chave: Alumina; Redução carbotérmica; Solvente metálico

CARBOTHERMIC REDUCTION OF ALUMINA IN THE PRESENCE OF TIN AS SOLVENT

Abstract

The carbothermic reduction of alumina presents potential for higher energy yield as compared to that of the electrolytic process for primary aluminum production. Besides this, environmental questions, large area of the facilities, and high capital cost justify the search for a viable carbothermic process in spite of the enormous difficulties which previous attempts have found. These difficulties are related to thermodynamic and kinetic features of the reduction reaction, as well as to the high temperatures, above 2050°C, at which the reaction is performed. The present work presents a thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of alumina, including the use of a metallic solvent. Experiments were performed between 1750 and 2050°C, in a special equipment, under pressures of 0.7 to 0.1 bar, as well as experiments at atmospheric pressure. Pellets containing alumina and graphite were added to a tin bath for definite amounts of time. The products obtained were characterized by electronic microscopy, EDS and X-ray fluorescence. It has been shown that the presence of the metallic solvent allows the use of lower temperatures, avoiding the formation of aluminum oxycarbides.

Key words: Alumina; Carbothermic reduction; Metallic solvent.

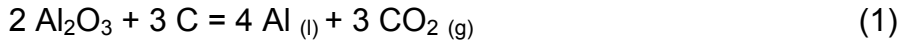
¹ *Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.*

² *Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*

³ *Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT*

1 INTRODUÇÃO

Alumínio primário é produzido comercialmente exclusivamente pela rota eletrolítica, na qual um eletrólito formado por mistura de óxido de alumínio (alumina), obtido pelo processo Bayer, com criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) é decomposto eletroliticamente em células Hall-Heroult com anodos consumíveis de carbono, a temperaturas em torno de 1250 K, através da reação global:

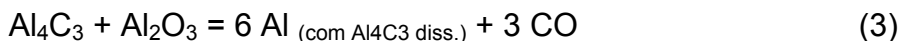


Nestas condições, o consumo energético teórico é de 6,4 kWh/kg; porém, devido a sobretensão de eletrodo e perdas ôhmicas, o rendimento energético é tal que a energia elétrica necessária é mais que o dobro da teórica. Por outro lado, a redução carbotérmica da alumina, reação (1), apresenta um consumo energético teórico de 8,74 kWh/kg a 2400 K, mais alto que o processo eletrolítico, podendo cair para 7,64 kWh/kg com aproveitamento do calor latente dos gases produzidos.



Porém o potencial rendimento energético de um processo carbotérmico é muito superior ao do processo eletrolítico; rendimentos de 80% são usuais, o que torna o processo carbotérmico potencialmente mais vantajoso do ponto de vista energético. Além disto, questões ambientais (formação de fluoretos voláteis), grande área da instalação (até 20 vezes maior que uma unidade carbotérmica) e de custo de capital fazem com que a busca de um processo carbotérmico viável continue apesar das dificuldades que tentativas anteriores encontraram.^(1,2)

Estas dificuldades estão relacionadas a características termodinâmicas e cinéticas da reação de redução. Como descrito na literatura^(3,4) o produto da redução carbotérmica da alumina é inicialmente um oxicarbeto de alumínio; a altas temperaturas, acima de 2050°C, pode ocorrer a reação:



O produto é alumínio contendo até 35% de carbeto, solúvel no metal e de difícil separação através de fluxantes. Tentativas de desenvolver um processo carbotérmico seguiram diferentes estratégias:^(2,5,6)

- obtenção a alta temperatura de mistura de vapor de alumínio e monóxido de carbono, seguida de condensação do alumínio;
- aplicação intermitente de arco aberto à carga de modo a que o alumínio produzido não tenha tempo de saturar-se em carbeto, seguida pela recuperação do metal da liga (contendo 5% de carbeto) por fluxagem gasosa;
- descarbonetação do produto da redução por reação com alumina seguida de fluxagem gasosa;
- obtenção de liga alumínio-silício por redução carbotérmica, seguida de separação em centrífuga;
- emprego de solventes metálicos (estanho ou cobre) para coletar o alumínio produto da reação.

Esta última estratégia tem vantagens significativas, pois efetuando-se a reação (2) de modo que a atividade do alumínio produto seja reduzida por

dissolução no solvente metálico, associado a uma redução na pressão do sistema de modo que a pressão de monóxido de carbono seja reduzida, é possível realizar a reação a temperaturas na faixa de 1.700°C a 1.850°C, evitando-se a formação de oxocarbeto de alumínio.

A cinética deste tipo de reação foi estudada⁽⁷⁾ e mostrou-se que é possível obter alta recuperação de alumínio e evitar a formação de oxocarbeto em tempos de reação variando de 20 minutos a 6 horas, sendo os principais parâmetros determinantes da cinética a temperatura do processo, a pressão do reator e o tipo de solvente, sendo que o tipo de alumina e de carvão pouco influenciam a cinética.

O objetivo do presente estudo é desenvolver trabalho experimental capaz de promover a redução carbotérmica da alumina em presença de estanho, medindo os principais parâmetros a altas temperaturas, bem como avaliando recuperação de alumínio e estanho no processo, contribuindo para avaliar a viabilidade do processo proposto.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Análise termodinâmica da redução carbotérmica da alumina foi feita empregando-se termodinâmica computacional através do software FactSage®. A Figura 1 apresenta o sistema Al-C-O a diferentes temperaturas e pressões, sem a presença de solvente metálico, isto é, atividades unitárias dos produtos. A linha tracejada representa o caminho de redução (pTotal constante). Observa-se na Figura 1(a) que a 1.800°C o produto da reação é o carbeto de alumínio, Al_4C_3 , passando antes pela formação de oxocarbeto de Al. Na Figura 1(b) verifica-se que na temperatura de 2.050°C haveria a possibilidade de formação de Al, porém com pressão parcial de Al_2O_3 (g) de aproximadamente 0,39 atm, considerando $p_{Total} = 1$ atm e $p_{Al_2O_3} = 0,13$ atm para uma pressão total de 0,5 atm, ou seja, há a possibilidade do óxido e o carbeto reagirem formando alumínio metálico. Esta reação é a base dos processos atualmente propostos de redução carbotérmica do alumínio.

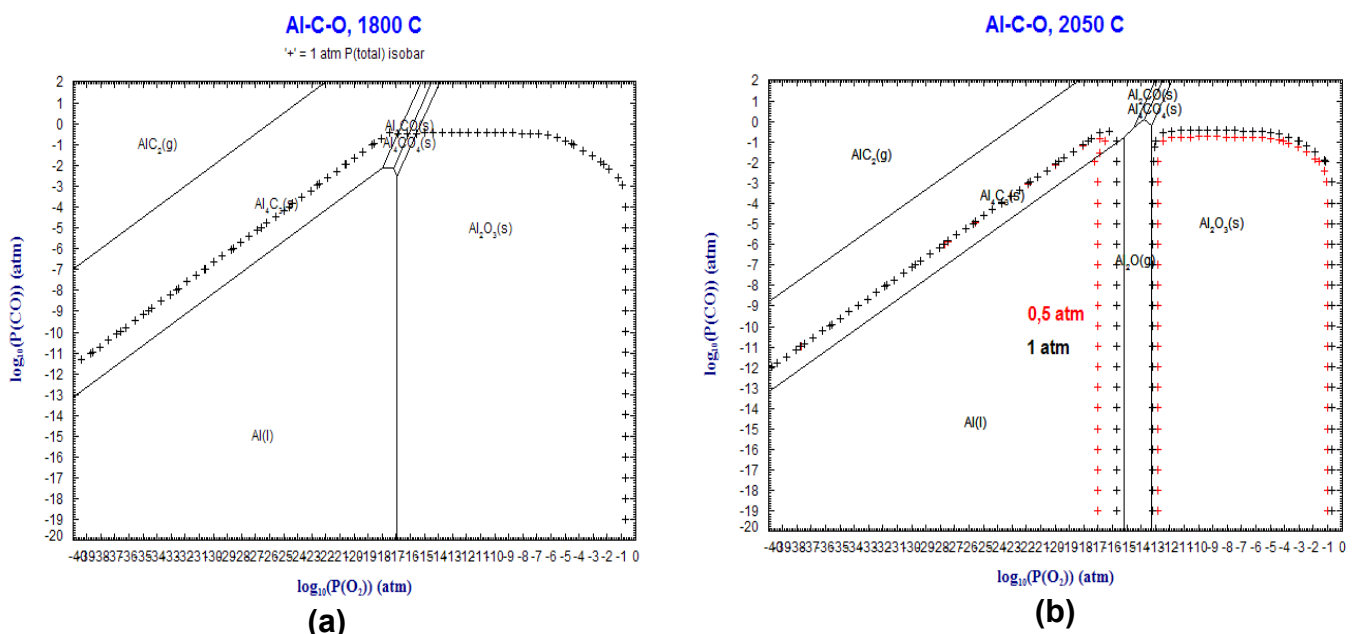


Figura 1: Sistema Al-C-O. (a) T = 1.800°C e 1 atm e (b) T = 2.050°C a 1 atm e 0,5 atm.

Além das dificuldades em realizá-la, ocorre ainda que o carvão de alumínio é solúvel em alumínio metálico, exigindo processo de purificação do produto. A Figura 3 mostra que diminuição da pressão facilita um pouco a formação do produto metálico. Por outro lado, o uso de solvente metálico, como o estanho, diminui a atividade do alumínio produzido, com grandes vantagens.

Foi feita simulação do sistema Sn-Al-C-O em condições semelhantes às aquelas empregadas no presente trabalho. As Figuras 2 a 4 mostram as composições atingidas pelo sistema, em função da temperatura, para as seguintes condições iniciais:

- adição de mistura composta por 22 g de Al_2O_3 e 7,8 g de carbono (mistura estequiométrica) a 100 g de estanho metálico, para temperaturas entre 1.850°C e 2.200°C e pressões de 0,2 atm e 1 atm.

Pode-se observar na Figura 2 que a alumina começa a ser reduzida a partir de 1.850°C . Observa-se também que com esta quantidade de Sn não forma Al_4C_3 , os produtos sendo liga estanho-alumínio líquida (Liq), monóxido de carbono, o subóxido Al_2O e, com o aumento da temperatura, há um aumento da vaporização de Sn e Al e, portanto, diminui a quantidade de liga líquida formada.

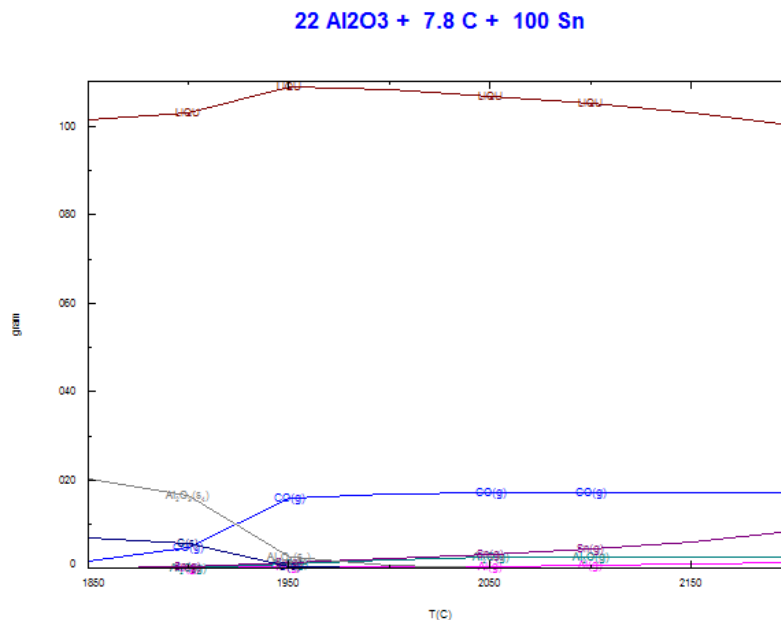


Figura 2: Composição do produto em função da temperatura para adição de mistura alumina-carbono ao estanho, a 1 atm de pressão.

A Figura 3, para pressão de 0,2 atm, mostra que também neste caso não forma Al_4C_3 e que a alumina já foi totalmente reduzida em 1.850°C . Nesta condição, novamente, com o aumento da T e diminuição da pressão aumenta ainda mais a vaporização de Sn e Al a ponto de em 2.200°C não ter mais fase líquida, só vapor. Também aparecem: CO (g); Al_2O (g), Al (g) e Sn (g).

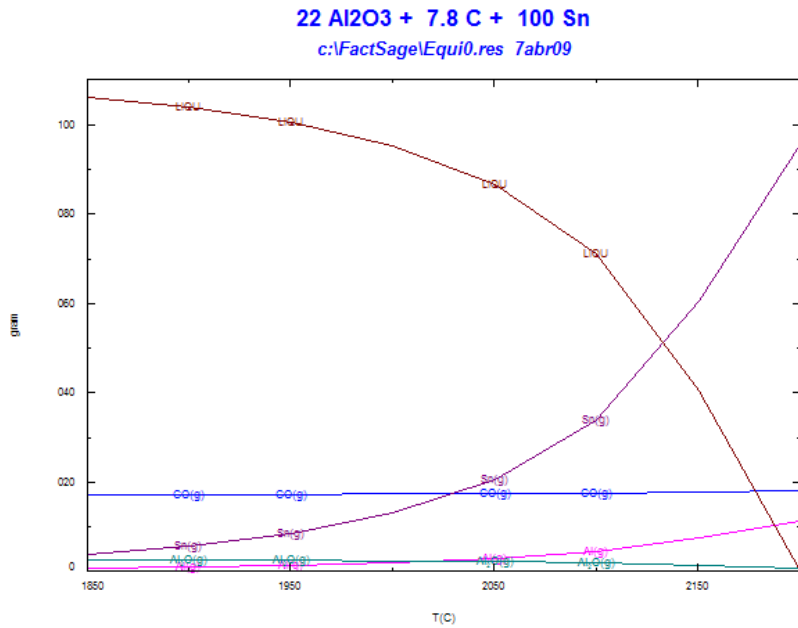


Figura 3: Composição do produto em função da temperatura para adição de mistura alumina-carbono ao estanho, a 0,2 atm de pressão.

A Figura 4 apresenta o teor de alumínio na liga alumínio-estanho líquida para as pressões de 1 atm, 0,5 atm e 0,2 atm. Observa-se que o teor de Al na liga cresce com o aumento da temperatura e é favorecido por mais baixas pressões em menores temperaturas. No entanto, em mais altas temperaturas o teor de Al se estabiliza na maioria dos casos, em torno de 8% a 9% Al. Porém, como observado nas figuras anteriores, a quantidade de liga Al-Sn líquida diminui com o aumento da temperatura, devido a vaporização de Sn e Al.

Verifica-se também que o aumento de temperatura acima de aproximadamente 1.950°C diminui um pouco o teor de Al da liga.

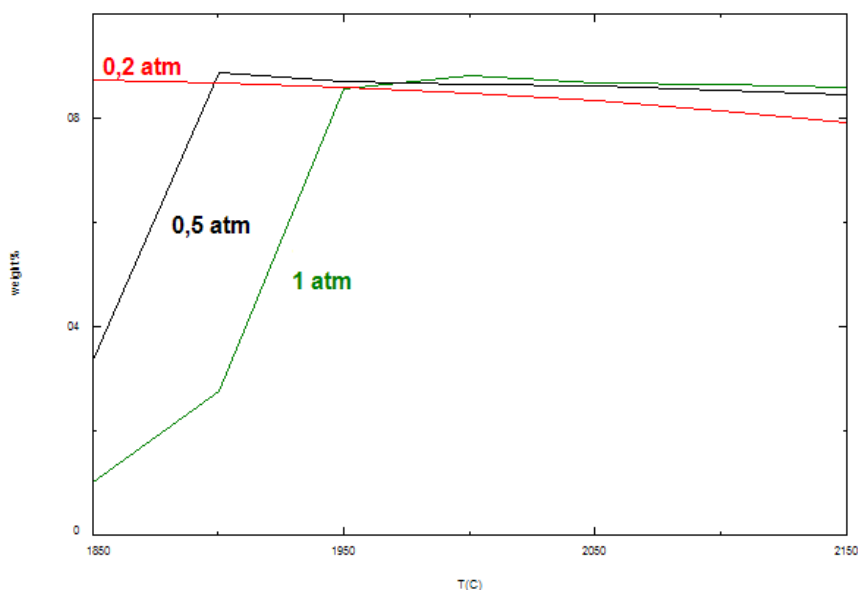


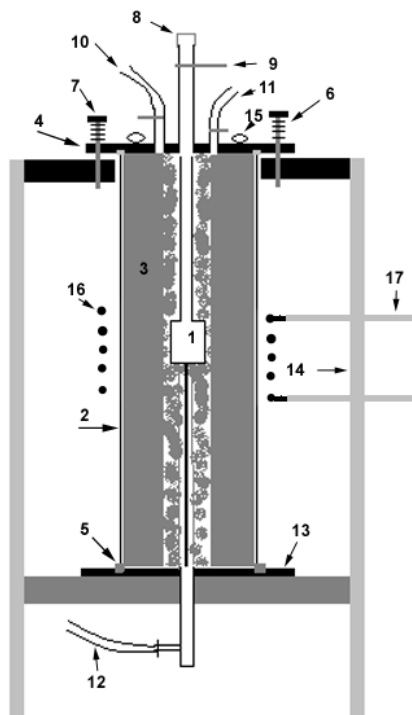
Figura 4: Composição da liga Al-Sn formada (%Al) em função da temperatura e da pressão total do sistema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O Equipamento

O equipamento utilizado para os ensaios consiste de uma bobina de indução de cobre refrigerada a água acoplada a gerador de forno de indução. Um tubo de sílica fundida interno a bobina forma sua carcaça, com isolamento térmico interno de manta de grafita. O cadinho de trabalho de grafita é posicionado internamente ao tubo de sílica e ao revestimento isolante, a meia altura do tubo, e funciona como suscepter de indução, aquecido por efeito Joule. O sistema é vedado por tampas superior e inferior, permitindo evacuação mecânica. O sistema permite visualização do interior através de visor de vidro ótico. Existem entradas e saídas de gases, e dutos para bomba de vácuo e transdutor de pressão.

A temperatura é medida através de pirômetro ótico, ou diretamente na superfície do banho, ou através de tubo de grafite, com extremidade inferior fechada, mergulhado no banho experimental. A Figura 5 abaixo mostra esquema do equipamento experimental em detalhes. Deve-se ressaltar que este equipamento, adaptado especialmente para o projeto, permite alcançar temperaturas acima de 2.000°C sob pressões reduzidas.



1. Cadinho de grafita; 2. Tubo de sílica; 3. Manta isolante (feltro de carbono); 4. Tampa superior de latão; 5. Vedação de borracha com pasta de alto vácuo; 6. Pinos de pressão com molas; 7. Porca de controle de tensão das molas; 8. Visor; 9. Válvula abre-fecha; 10. Saída para transdutor de pressão; 11. Saída para bomba de vácuo; 12. Entrada de argônio; 13. Tampa inferior de latão; 14. Suporte do conjunto; 15. Tubulação de cobre para refrigeração com água; 16. Bobina de indução; 17. Para gerador de corrente alternada

Figura 5: Esquema detalhado do equipamento experimental.

3.2 Procedimento Experimental

Os materiais empregados foram: alumina; grafita de alta pureza como reductor; estanho refinado; cadinhos de grafita pura e argônio comercial.

Para cada experiência, o estanho era fundido no próprio cadinho de grafita a ser usado na experiência, e solidificado dentro do cadinho, formando a base sobre a qual pelotas de alumina + grafita seriam adicionadas. Pelotas eram preparadas contendo 73% alumina e 26% de grafita, que é o valor estequiométrico para redução da alumina gerando monóxido de carbono. Empregava-se 0,5 de CMC como aglomerante, e água para formação das pelotas. Antes de cada experiência, as pelotas eram secas em estufa a 120°C. Foram feitas pelotas “grandes”, entre 5 mm e 10 mm de diâmetro, e “pequenas”, de diâmetros entre 0,7 mm e 4 mm.

Em algumas experiências as pelotas foram colocadas no cadinho antes do mesmo ser posicionado no reator e em outras as pelotas eram adicionadas pelo duto central do equipamento sobre o banho já à temperatura do experimento. Uma vez atingida a temperatura desejada, fechava-se o fluxo de argônio e a bomba de vácuo era acionada até a pressão desejada no interior do equipamento, fixando-se o instante como o início da experiência. Eventualmente pelotas eram adicionadas durante a experiência. Observação do banho pelo visor indicava quando todas as pelotas “sumiam”, ou seja, reagem, e decidia-se então pela finalização do experimento. Algumas vezes a geração de fumos impedia boa visualização da superfície do banho, resultando em dificuldades de medir a temperatura.

4 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta as quantidades de estanho e de pelotas alumina+grafita empregadas nas experiências. A primeira experiência foi realizada com mistura solta de alumina e grafita, as posteriores, com pelotas.

Tabela 1: Quantidades de reagentes e modo de carregamento

Experiencia	Entrada, g		Carregamento das pelotas
	estanho	Alumina+grafita	
1	100,9	23	antes
2	100,8	18,53	durante
3	200,13	30,52	antes
4	150,3	70,12	antes
5	100,26	19,68	antes
6	147,87	53,9	durante
7	150,6	50,1	antes

A Figura 6 mostra fotografia do botão metálico obtido na experiência 3.



Figura 6: Aspecto do botão metálico obtido na experiência 3.

A Tabela 2 apresenta as condições experimentais médias empregadas em cada uma das cinco experiências em cadinho de grafita.

A Tabela 3 apresenta a massa de produto obtida e aquela esperada supondo reação completa entre alumina e carbono e nenhuma perda de material por volatilização, bem como os rendimentos da liga e total.

Tabela 2: Condições experimentais empregadas nas experiências

Experiência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo à temperatura (minutos)
1	1650	1,0	60
2	1951	0,7	20
3	1809	0,7	60
4	>2000	0,2	60
5	1870	0,2	40
6	1950	1,0	
7	1950	1,0	30

Tabela 3: Rendimentos de liga e totais em termos de peso

Experiência	Peso esperado,g	Botão, g	Rendimento de liga,%	Resíduo,g	Rendimento total, %
1	109,9	100,7	91,6	20,79	110,5
2	108,0	99,42	92,0	14,62	105,6
3	212,07	202,28	95,3	5,82	98,1
4	177,73	78,24	44,0	-	-
5	107,96	76,23	70,6	9,98	79,8
6	187,70	150,5	80,18	28,5	95,4
7	170,18	153,5	90,2	-	90,2

4.1 Caracterização do Produto Obtido

Os produtos obtidos, liga metálica e resíduo, foram caracterizados empregando-se microscopia ótica (metalografia) da liga, microscopia eletrônica de varredura, análise por energia dispersiva (EDS) e análise por fluorescência de raios-X. Os principais resultados são apresentados a seguir.

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PMT. A Figura 7 apresenta imagens de MEV do botão obtido na experiência 3, regiões superior (esquerda) e inferior (direita) de seção do botão. Observa-se a presença de dendritas de alumínio em matriz eutética da liga alumínio-estanho, sendo que a região superior apresenta maior quantidade de dendritas de alumínio que a região inferior, indicando que durante a solidificação houve tempo para o alumínio, menos denso, iniciar processo de flotação em direção ao topo da liga. Observou-se que este tipo de estrutura repetiu-se com amostras das experiências 2 a 7.

Análise por EDS de amostra relativa à experiência 2, realizada em campo de análise amplo para obter-se valores representativos, detectou basicamente alumínio (9,9%) e estanho (85%). Para a amostra da experiência 3, obteve-se 21 % de alumínio na região superior (Figura 7, esquerda) e 11 % na região inferior (Figura 7, direita). Espectro de EDS de dendrita da amostra da experiência 3 indicou que o único elemento presente é o alumínio, confirmando que as dendritas são o resultado da precipitação pró-eutética de alumínio durante solidificação da liga alumínio-estanho.

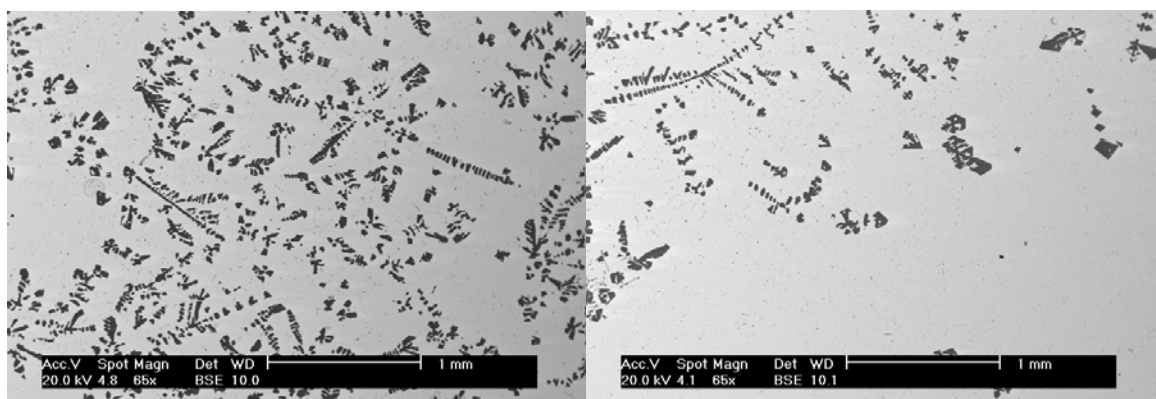


Figura 7: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, eletros retroespalhados, metal obtido na exp-3: a esquerda, região superior; a direita, região inferior.

4.1.2 Fluorescência de raios-X

Amostras da liga e do resíduo das experiências 2, 3 e 5 foram submetidas a análise por fluorescência de raios-X. A análise do resíduo da experiência 2 forneceu resultados incoerentes, indicando contaminação, e foi desprezada. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Análise por fluorescência de raios-x

	Liga			residuo		
	estanho	alumínio	Sn + Al	estanho	alumínio	Sn + Al
Exp. 2	95,07	2,59	97,66	-	-	-
Exp. 3	88,61	7,31	95,92	91,04	6,58	97,62
Exp. 5	87,15	9,19	96,34	93,23	5,8	99,03

Pode-se observar que a soma das porcentagens de estanho e alumínio na liga indica a presença de outros elementos na liga, em quantidades totais entre 2% e 4%. Os principais elementos detectados foram ferro, silício, cromo, titânio e chumbo.

As análises químicas permitem fazer balanço de massa em relação ao estanho e alumínio, e calcular a recuperação destes elementos e sua distribuição entre a liga, o resíduo e perdas por vaporização, conforme mostram, respectivamente, as Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Recuperação de estanho e alumínio

	Recuperação em relação a liga, %		Recuperação total, %	
	Estanho	alumínio	Estanho	alumínio
Exp 2	93,6	35,6	n.a.	n.a.
Exp 3	89,6	123,7	92,2	126,8
Exp 5	66,2	90,8	75,5	98,3

Tabela 6: Distribuição de estanho e alumínio

	Distribuição estanho, %			Distribuição alumínio, %		
	liga	residuo	perda	liga	residuo	perda
Exp 2	93,6	na	na	35,6	na	na
Exp 3	89,6	2,6	7,8	123,7	3,8	+27,5
Exp 5	66,2	9,3	24,5	90,8	7,5	1,7

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As experiências de redução de alumina por grafita na presença de estanho foram realizadas em cadinho de grafita a altas temperaturas e sob pressão reduzida. As dificuldades experimentais são grandes, e estão relacionadas principalmente a medição e controle da temperatura e da pressão durante os experimentos.

A medição de temperatura não pode ser feita através de termopares, pois nenhum tipo é adequado para temperaturas acima de 1.700°C. Deste modo, empregou-se pirômetro ótico. O problema é que a reação de redução gera fumos que afetam a medida direta da temperatura. Deste modo, avalia-se que em algumas experiências, pelo menos nos instantes de reação mais intensa, a temperatura real do banho tenha atingido valores bem superiores aos indicados. Isto foi mais evidente na experiência número 4, que gerou grande volume de fumos, com grandes depósitos de material que vaporizou e condensou em regiões mais frias. Nesta experiência, conforme mostra a Tabela 4, 56% do material carregado foi perdido como fumos.

Na experiência número 5, modificou-se o sistema de medida de temperatura. Um tubo de grafita, com uma das extremidades fechada, foi inserido dentro do cadinho, rodeado pelo banho de estanho, e o pirômetro ótico era focado no fundo do tubo, sem efeito dos fumos. A Tabela 7 apresenta as temperaturas médias e o desvio padrão das diversas medidas efetuadas nas experiências 2, 3 e 5.

Tabela 7: Temperatura média e desvio padrão das exps 2,3 e 5

Experiência	Temperatura (°C)
2	1951 +/- 74
3	1809 +/- 35
5	1870 +/- 47

Apesar das dificuldades experimentais, os resultados obtidos seguiram um padrão bastante estável e coerente com a teoria. A recuperação de alumínio, parâmetro importantíssimo na avaliação da viabilidade do processo, mostrou-se alta e dependente de variáveis como temperatura e pressão do processo. Assim, experiência a baixa temperatura e pressão 1 bar não permite recuperar alumínio.

Processo a alta temperatura e baixa pressão pode resultar em grandes perdas por vaporização, como na experiência 4; mesmo na experiência 5, com baixa pressão mas temperatura não tão alta (1.870°C) obtem-se boa recuperação de alumínio, mas perdas significativas de estanho. Apesar de, quando puros, o alumínio ser mais volátil que o estanho, como na liga o estanho está presente em muito maior quantidade que o alumínio, tende a vaporizar mais facilmente.

O tempo de reação é importante; a experiência 2 apresentou baixa recuperação de alumínio, e pelotas apenas parcialmente reduzidas, por que o tempo de reação foi menor (20 minutos)

Os resultados experimentais, principalmente das experiências 3, 5 e 7, mostraram boa aderência aos valores previstos pela modelação termodinâmica apresentada, o que indica que o processo caminha para o equilíbrio dado tempo suficiente.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que redução carbotérmica de alumina em presença de estanho como solvente a altas temperaturas apresenta características que indicam ser possível desenvolvimento de processo de obtenção de alumínio primário por redução por carbono evitando-se os principais problemas associados aos processos carbotérmicos em desenvolvimento.

REFERÊNCIAS

- 1 Richards, N.E.: Evolution of carbothermic reduction of alumina; Elliott Symposium, TMS, pp. 509-517, 1990.
- 2 Saavedra, A.F.; Kibby, R.M.: Investigating the viability of carbothermic alumina reduction; J. Metals, November 1988, pp. 32-36.
- 3 Qiu, C., Metselaar, R.: Thermodynamic evaluation of the Al₂O₃-Al₄C₃ system and stability of Al-oxycarbides; Z. Metallkd., 86, 1995, 3, pp. 198-205.
- 4 Dewing, E.W.: The thermochemistry of aluminum smelting, Proc. Savard /Lee Int. Symp. Bath Smelting, TMS, 1992, pp. 341-351.
- 5 Grjotheim, K., Welch, B.: Technological developments for aluminum smelting as the industry enters the 21st century, JOM, nov. 1989, pp.12-16.
- 6 Howell, W., Eckert, C.A., Anderson, R.N.: Carbothermic reduction using liquid metal solvents, J. of Metals, julho 1988, pp. 21-23.
- 7 Frank, R. A. , Finn, C.W.; Elliott, J.F.: Physical chemistry of the carbothermic reduction of alumina in the presence of a metallic solvent: Part II; Met Mat. Trans. B, vol. 20B, 1989, pp. 161-173.