

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE ALUMINA NO
PROCESSO HALL-HÉROULT NA ALUMAR

FRANKLIN EUGÊNIO MOURA

CAMPINA GRANDE – PB

2001

FRANKLIN EUGÊNIO MOURA

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE ALUMINA NO
PROCESSO HALL-HÉROULT

Dissertação apresentada ao Curso
de Mestrado em Engenharia
Química da universidade federal
da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do Grau
de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADOR: PROF. PhD SHIVA PRASAD

CAMPINA GRANDE – PB
AGOSTO 2001



M929a Moura, Franklin Eugenio
Avaliacao do sistema de alimentacao de alumina no processo hall-heroult na alumar / Franklin Eugenio Moura. - Campina Grande, 2001.
91 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

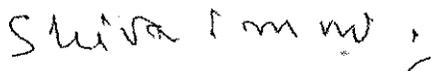
1. Eletroreducao 2. Alumínio 3. Alumina 4. Dissertacao - Engenharia Química I. Prasad, Shiva II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 66.087.2(043)

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE
ALUMINA NO PROCESSO HALL-HÉROULT NA ALUMAR

FRANKLIN EUGÊNIO MOURA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06/08/2001



Prof. Dr. SHIVA PRASAD

Orientador



Prof. Dr. EUDESIO OLIVEIRA VILAR

Examinador - Interno



Prof.^a Dr.^a FLORA NELLY BRAVO NAHUI

Examinador - Externo



Eng.^a ARI FERREIRA DA SILVA

Examinador - Externo

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

AGOSTO - 2001

DEDICATÓRIA

*** Este Trabalho é dedicado:**

Aos meus pais e familiares, e a minha noiva Elânia Cristina pelo apoio e confiança, que foram fundamental para realização de mais um sonho.

AGRADECIMENTOS

- **Deus**

Por mim proteger e guiar sempre permitindo a realização deste trabalho, dando-me forças para superar todas as barreiras encontradas durante a realização desta pesquisa.

- **Shiva**

Ao grande orientador e amigo, Shiva Prasad, agradeço de todo coração à ajuda, o apoio moral como seu profissionalismo e dedicação. Fez-me crer nos meus méritos e atingir os meus objetivos profissionais.

É também vossa esta vitória.

- **Empresa Alumar**

Pelo apoio técnico e financeiro para realização deste trabalho, pois sem esse incentivo, não seria possível a realização do mesmo. Toda minha consideração e respeito.

Aos engenheiros Ari Ferreira e Eliezer Batista pela dedicação e orientação durante todo o período de pesquisa. O meu reconhecimento.

Aos demais colegas que contribuíram direta ou indiretamente, toda minha consideração e respeito.

- **Reconhecimento e gratidão**

À coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor Luis Gonzaga Vasconcelos.

As secretárias da coordenação de Pós-Graduação Maria José e Maricé.

A todos os colegas de mestrado, que dividiram comigo este período.

E os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa os meus sentimentos de reconhecimento e gratidão. O meu muito obrigado.

“Nunca serei suficientemente grato a todos”.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii

CAPITULO I

1 – INTRODUÇÃO.....	1
---------------------	---

CAPITULO II

2. – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Processo Hall-Hérault.....	4
2.1.1 – Balanço de Energia em Células Hall-Hérault.....	7
2.1.2 – Eletrólito.....	9
2.1.3 – Solubilidade da Alumina no Banho.....	12
2.1.4 – Condutividade Elétrica.....	13
2.1.5 – Densidade.....	13
2.1.6 – Eletrodo.....	14
2.1.7 – Temperatura das Cubas.....	17
2.1.8 – Resistência Elétrica das Cubas.....	18
2.1.9 – Eficiência de Corrente no Processo Hall-Hérault.....	19
2.2 – Alumina.....	21
2.2.1 – Propriedades Químicas da Alumina.....	21
2.2.2 – Propriedades Físicas da Alumina.....	24
2.2.3 – Dissolução da Alumina.....	26
2.3 – Controle de Alimentação de Alumina.....	27
2.3.1 – Lama.....	29
2.3.2 – Efeito Anódico.....	29
2.3.3 – Track.....	30
2.3.4 – QLC.....	35

2.3.4.1 – Controle de Alimentação do QLC.....	35
2.3.4.1.1 – Período de Underfeed.....	36
2.3.4.1.2 – Período de Overfeed.....	37
2.3.4.2 – Slope.....	38
2.3.4.3 – Principal Influência das Curvas Slope versus Concentração de Alumina.....	39

CAPITULO III

3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1- Metodologia.....	41
3.2 – Materiais Utilizados na Pesquisa.....	42
3.3 – Métodos.....	42
3.3.1 – Amostragem de Banho Eletrolítico.....	42
3.3.2 – Medições de Temperatura de Banho Eletrolítico.....	46
3.3.3 – Moagem do Banho Eletrolítico.....	48
3.3.4 – Análise do Percentual de Alumina no Leco.....	51
3.4 - Procedimento Experimental.....	54

CAPITULO IV

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 - Sistema de Controle de Alimentação Track.....	56
4.2 – Sistema de Controle de Alimentação do QLC.....	65
4.3 – Distribuição da Concentração de Alumina nas Cubas Eletrolítica da Alumar.....	75
4.4 - Influência do Sistema de Controle QLC na Troca de Ânodos com Relação à Concentração de Alumina e Temperatura.....	81
CONCLUSÕES.....	83
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
ANEXOS.....	91

LISTA DE SIGLAS

ALUMAR	Consórcio de Alumínio do Maranhão
APIGI	ALCOA Potline Information and Graphical Interface
ALCOA	Aluminum Company of America
BET	BRUMAVER, EMMETT & TELLER - Método para determina áreas específicas.
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
DAC	Distância entre Ânodo e Cátodo
EA	Efeito anódico
EC	Eficiência de Corrente
LECO	Analisador de Oxigênio para determinação da Concentração de Alumina
L.O.I	Loss On Ignition (perda ao fogo)
QLC	Programa de controle operacional de cubas. A abreviação consiste em: Quiet – baixo ruído; Lean – pobre em alumina e Cool – baixa temperatura.
TRACK	Programa de controle de alimentação de cuba, caracterizado pelo corte da alimentação de alumina na cuba.
SLOPE	Inclinação da reta obtida por regressão linear da resistência elétrica da cuba versus tempo, durante o ciclo de underfeed.
UF	Underfeed
OV	Overfeed
RATIO	Razão molar

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Modelo de uma célula eletrolítica com tecnologia de ânodo do tipo <i>prebaked</i>	6
Figura 2.2	Balanço de energia e massa para uma célula eletrolítica de tecnologia de ânodo <i>prebaked</i> e alimentadores do tipo <i>point-feed</i>	8
Figura 2.3	Ânodos do tipo <i>prebaked</i> utilizados nas cubas da Alumar.....	15
Figura 2.4	Ciclos de <i>underfeed</i> e <i>overfeed</i> do QLC.....	35
Figura 2.5	Slope da resistência da cuba versus a concentração de alumina.....	39
Figura 2.6	Influência de DAC no slope de resistência versus concentração de alumina.....	40
Figura 2.7	Influência da camada de banho na curva slope versus concentração de alumina.....	40
Figura 3.1	Fluxograma do procedimento de amostragem de banho eletrolítico.....	44
Figura 3.2	APIGI utilizado para verificação das condições operacionais das cubas.....	45
Figura 3.3	Amostrador de banho eletrolítico e bandeja para colocação das amostras.....	45
Figura 3.4	Fluxograma da medição de temperatura do banho eletrolítico das cubas da Alumar.....	47

Figura 3.5	Termômetro e lança com termopar utilizado para medição da temperatura do banho.....	48
Figura 3.6	Moinho e aspirador de pó utilizado para moagem de banho eletrolítico e limpeza do moinho.....	49
Figura 3.7	Fluxograma da metodologia de moagem de amostras de banho eletrolítico.....	50
Figura 3.8	Analisador de oxigênio para determinação do teor de alumina no banho – LECO.....	51
Figura 3.9	Fluxograma dos procedimentos para análise do teor de alumina no LECO.....	53
Figura 3.10	Cubas eletrolíticas do tipo <i>prebake</i> da Alumar, utilizada durante a pesquisa.....	55
Figura 4.1	Gráfico usado para obter os valores da %alumina no final do <i>track</i> por regressão linear, para o sistema de controle de alimentação <i>track</i> ..	57
Figura 4.2	Comportamento da %alumina durante cada ciclo de <i>track</i>	59
Figura 4.3	Comportamento do <i>track</i> para cubas com diferentes concentrações de alumina no início do ciclo de <i>track</i>	60
Figura 4.4	Comportamento da temperatura do banho eletrolítico durante cada ciclo de <i>track</i>	62
Figura 4.5	Comportamento da %alumina e da temperatura (°C) durante o <i>track</i> e no período de recuperação na cuba 3067.....	62
Figura 4.6	Gráfico usado para obter os valores da %alumina no final do <i>underfeed</i> por regressão linear, para o sistema de QLC.....	66

Figura 4.7	Comportamento da %alumina durante o período de <i>underfeed</i> e da recuperação no estágio de <i>overfeed</i> estágio 1, para o sistema de controle de alimentação do QLC.....	68
Figura 4.8	Comportamento do <i>underfeed</i> para cubas com diferentes concentrações de alumina no início do ciclo de <i>underfeed/overfeed</i>	69
Figura 4.9	Comportamento da temperatura durante o período de <i>underfeed</i> e da recuperação no estágio de <i>overfeed</i> estágio 1, para o sistema de controle de alimentação do QLC.....	71
Figura 4.10	Comportamento da %alumina e da temperatura (°C) durante o período de <i>underfeed</i> e do <i>overfeed</i> da cuba 5007.....	72
Figura 4.11	Histograma da distribuição do %alumina nas cubas que são controladas pelo sistema de alimentação <i>track</i>	75
Figura 4.12	Histograma da distribuição do %alumina nas cubas controladas pelo sistema de controle QLC na sala de redução 105 da Alumar.....	77
Figura 4.13	Histograma da distribuição da %alumina nas cubas controladas pelo sistema de controle de alimentação do QLC na sala de redução 103 da Alumar.....	78
Figura 4.14	Histograma da distribuição do %alumina no sistema de controle de alimentação do QLC na sala de redução 106 da Alumar.....	79
Figura 4.15	Comportamento da %alumina nas cubas, antes e após a troca de ânodos no sistema de controle de alimentação do QLC.....	82
Figura 4.16	Comportamento da temperatura (°C), antes e após a troca de ânodos para o sistema de controle do QLC.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação entre a performance do processo nos últimos 50 anos, entre 1945 a 1995.....	7
Tabela 2.2	Faixas percentuais (% em massa) dos principais aditivos usados no banho eletrolítico, em fábricas de alumínio e na Alumar.....	10
Tabela 2.3	Contribuições para o consumo do carbono do ânodo durante a eletrólise do alumínio nas células eletrolítica <i>prebaked</i> e <i>Soderberg</i> ..	16
Tabela 2.4	Faixa de solubilidade de alguns óxidos presentes na alumina no banho eletrolítico.....	22
Tabela 2.5	Impurezas contidas na alumina utilizada no processo Hall-Héroult....	23
Tabela 2.6	Comparação entre a alumina <i>floury</i> e <i>sandy</i>	25
Tabela 2.7	Propriedades típicas da alumina utilizada na célula eletrolítica.....	26
Tabela 4.1	Dados da análise da percentagem de alumina das cubas do sistema de controle de alimentação <i>track</i>	58
Tabela 4.2	Dados da análise da temperatura das cubas amostradas no sistema de controle de alimentação do <i>track</i>	61
Tabela 4.3	Análises do tempo de duração dos <i>track</i> , consumo de alumina e aumento de temperatura para o sistema de controle de alimentação do <i>track</i>	63
Tabela 4.4	Teste do %Al ₂ O ₃ que ocorre efeito anódico no sistema de controle de alimentação do <i>track</i>	64
Tabela 4.5	Dados da análise da percentagem de alumina das cubas do sistema de controle de alimentação do QLC.....	67
Tabela 4.6	Dados da análise da temperatura das cubas mostradas no sistema de controle de alimentação do QLC.....	70

Tabela 4.7	Análises do tempo de duração dos <i>underfeed</i> , consumo de alumina e aumento de temperatura no sistema de controle de alimentação do QLC.....	73
Tabela 4.8	Teste para determinar o %Al ₂ O ₃ , onde ocorre efeito anódico no sistema de controle de alimentação do QLC.....	74
Tabela 4.9	Teste de recuperação da alumina após <i>underfeed</i> proposta para o sistema de QLC nas salas 103 e 105 da Alumar.....	76
Tabela 4.10	Teste de recuperação da alumina após <i>underfeed</i> proposta para o sistema de QLC nas salas 106 da Alumar.....	79

RESUMO

O alumínio é um dos materiais mais versáteis e de maior abundância na crosta terrestre. A principal forma de se obter-lo é através da dissolução da alumina em uma célula eletrolítica (cuba), contendo um eletrólito formado por criolita fundida ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) e aditivos a uma temperatura de 960°C com a passagem da corrente elétrica, conhecido como processo Hall-Héroult. Um dos principais parâmetros deste processo é a percentagem de alumina no banho eletrolítico das cubas de redução. A dificuldade em monitorá-lo é porque não existe um método capaz de medir de forma contínua o teor de alumina no banho. No presente trabalho foram estudados os comportamentos de dois diferentes programas de controle de alimentação de alumina (TRACK e QLC), em células eletrolíticas na Alumar (Consortio de Alumínio do Maranhão), fornecendo informações sobre a influência dos controles com relação à temperatura do banho e ao comportamento operacional, identificando-se possibilidades de melhorias, propondo mudanças que possam viabilizá-los. A partir dos resultados obtidos foram propostas algumas sugestões para diminuir o impacto dos sistemas de controle de alimentação (TRACK e QLC), para que possa torná-lo mais eficiente.

PALAVRAS CHAVE: Controle de Alimentação; Processo Hall-Héroult; Banho Eletrolítico.

ABSTRACT

Aluminum is one of the most versatile and is highly abundant in the earth's crust. The principal form of obtaining it is by Hall-Héroult process through dissolution of alumina in an electrolytic cell (pot) containing an electrolyte of fused cryolite ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) and additives at a temperature of about 960°C , with passage of electric current. One of the principal parameters of this process is the percentage of alumina in the electrolytic bath of the reduction cells. The difficulty in monitoring the percentage is because of inexistence of a method capable of continuous measurement of alumina amount in the bath. Behavior of two different alumina feeding control programs (TRACK and QLC) furnishing informations on the influence of the controls in relation to the bath temperature and to the operational behavior, identifying possibilities of improvements, proposing changes for their viability, in electrolytic cells at Alumar (Consórcio de Alumínio do Maranhão), were studied. From the results obtained, some suggestions were proposed to reduce the impact of the feeding control systems (TRACK and QLC), so that to make them more efficient.

KEYWORDS: Feeding control, Hall-Héroult process, Electrolytic bath.

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

O alumínio constitui cerca de 8,3% da crosta terrestre, sendo superado quantitativamente na formação desta apenas por dois outros elementos, que são o oxigênio e o silício. É o metal mais divulgado no mundo, porém não ocorre em estado puro senão exclusivamente em combinações, principalmente com o oxigênio e o ácido silícico. As combinações com este último ácido, os chamados silicatos, constituem os elementos principais da maioria das rochas. Em consequência do ataque e da decomposição dessas rochas pelo tempo formam-se, então, os caulins e as argilas.

Assim, o insumo mais importante usado para obter o alumínio metálico é atualmente extraído da bauxita, que contém cerca de 50 a 60% de alumina a qual se encontra misturada com o óxido férrico e por vezes com a sílica e óxido de titânio. O nome bauxita está relacionado com a zona onde foi primeiramente identificada, próxima da aldeia de Les Baux, na região francesa denominada Bourches-du-Rhône em 1821. A bauxita encontra-se em diversas partes do mundo, com maior abundância nos países tropicais. (JARRET, 1987)

O nome do metal alumínio, deriva do latim alumen (alúmen). Acredita-se que Hans Christian Oersted foi o primeiro a preparar o alumínio metálico, em 1825, através do aquecimento de cloreto de alumínio anidro com uma amálgama de potássio. Outros pesquisadores melhoraram este processo entre 1825 a 1845, substituindo a amálgama por potássio e desenvolvendo um método mais eficaz para desidratar o cloreto de alumínio. Em 1854, Henri Sainte & Claire Deville substituiu o caro potássio pelo sódio, usando um cloreto de alumínio-sódico em vez do cloreto de alumínio, produzido numa

fábrica-piloto perto de Paris, as primeiras quantidades comerciais de alumínio. (JARRET, 1987)

Em 1886, Charles Martin Hall de Oberlin (Ohio) e Paul L. T. Héroult de França, ambos com 22 anos descobriram e patentearam, quase simultaneamente, o processo em que a alumina é dissolvida em criolita fundida e decomposta eletroliticamente. Esta técnica de redução, conhecida por processo Hall-Héroult, subsiste até hoje, sendo atualmente o único processo de produção de alumínio em quantidades comerciais. (GRJOTHEIM & WELCH, 1988)

O processo *Hall-Héroult* vem sendo investigado por pesquisadores de vários países, em vista que a obtenção do alumínio metálica é bastante complexa e de alto custo financeiro, causado principalmente pela necessidade de grande quantidade de energia elétrica, indispensável para a realização da eletrólise. Nas últimas duas décadas, várias pesquisas e estudos foram realizados buscando diminuir cada vez mais o desperdício de energia elétrica, através do melhoramento da qualidade física e química da alumina como do banho eletrolítico. Porém os maiores avanços foram no campo da tecnologia operacional como a alimentação automática de alumina e o controle do processo pelo computador. Desta forma as células ficaram mais fáceis de serem monitoradas e operacionalmente mais estáveis. A estabilidade da cuba não é uma tarefa simples de se conseguir. Os principais parâmetros, tais como percentagem de alumina no banho, resistência elétrica da cuba, temperatura e composição do banho devem ser monitorados sempre, tanto pelo homem quanto pelo computador. (JARRET, 1987)

A ALUMAR (Consórcio de Alumínio do Maranhão), foi planejada e implantada com modernas tecnologias de processo, visando assegurar um modelo de industrialização integrado aos avançados conceitos de desenvolvimento econômico e de produção. A Alumar entrou em atividade na década de 80 operando a fábrica da Refinaria e Redução, reconhecidas entre os maiores complexos de produção de alumina e alumínio do mundo. Uma empresa moderna e competitiva com equipamentos e tecnologias inovadoras, ajustadas ao rigor de políticas de saúde, segurança e proteção ambiental. Porém devidos aos problemas como a crise energética, a Alumar através da engenharia de processo, vem desenvolvendo novas tecnologias para reduzir os seus gastos com energia elétrica que é de 643 MW em média, correspondendo a 4% do consumo nacional. As principais tecnologias em desenvolvimentos são os programas de controle de alimentação

de alumina nas cubas (*track* e QLC). O sistema de *track* é um programa que controla a percentagem de alumina no banho eletrolítico, através da resistência elétrica da cuba, enquanto o sistema de QLC controla a percentagem de alumina através do *slope*, que é calculado pela resistência elétrica da cuba durante um determinado tempo (50 segundos).

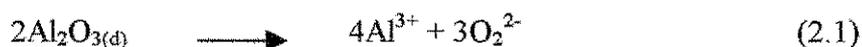
Diante do exposto acima, o presente trabalho apresenta o estudo do comportamento de dois diferentes programas de alimentação de alumina (*track* e QLC), em células eletrolíticas na Alumar, com intuito de fornecer informações sobre a influência dos controles com relação à temperatura do banho e ao comportamento operacional, identificando-se possibilidades de melhorias, propondo mudanças que possam viabilizá-las.

CAPITULO II

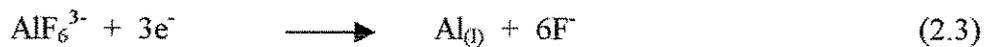
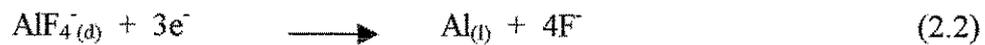
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Processo Hall-Hérault

O processo de eletroredução de alumina em alumínio ocorre através da dissolução da alumina em uma célula eletrolítica, contendo um eletrólito formado por criolita fundida ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$), que tem como finalidade melhorar a condutividade elétrica e diminuir a temperatura de fusão do metal no banho, deixando em torno de 960°C com a passagem da corrente elétrica (corrente contínua), produzindo assim o alumínio metálico e liberando o oxigênio (2.1) (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).



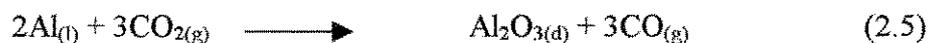
O alumínio está provavelmente presente como mistura de várias espécies de oxifluoretos no eletrólito. Por isso a química exata do sistema não está bem conhecida. Todavia, a reação catódica é a redução da espécie de Al(III) para o metal alumínio, e a reação anódica é a oxidação de íon óxido em oxigênio, que por sua vez reage com o carbono do ânodo formando dióxido de carbono (HAUPIN, 1987). Sendo assim a reação catódica sugerida por HAUPIN (1987) são as seguintes:



A reação anódica sugerida é a seguinte:



Assumindo que $P_{\text{CO}_2} = 0,1013\text{kPa}$ (1atm), a entalpia de reação sendo 550kJ a temperatura de 1000°C, a energia teórica para a produção de 1kg de Al nesta temperatura é 5,64kWh(kg.Al)⁻¹. Se não fosse utilizado o carbono como agente redutor a energia seria de 8,69kWh(kg.Al)⁻¹. Na prática este valor é de 14-15kWh(kg.Al)⁻¹. Um dos principais motivos de perda de eficiência de corrente, conseqüentemente aumento do consumo de energia é que algum metal sempre se dissolve no eletrólito e pode ser conduzido para próximo do ânodo, causando perda por reoxidação (2.5) (GRJOTHEIN K. et alii, 1982).



As células eletrolíticas (Figura 2.1) são grandes vasos em aço, com a forma de um tanque dentro do qual está o compartimento catódico, onde o revestimento refratário é instalado, o qual é formado por um conjunto de materiais refratários e chapas de aço. Entre os blocos catódicos e a carcaça é feito todo o isolamento de fundo, lateral e das cabeceiras; sobrepondo o isolamento são colocados os blocos catódicos e o revestimento carbonáceo na periferia, formando assim, a cavidade catódica onde se processa a redução do alumínio. Barras em aço são chumbadas na parte inferior dos blocos catódicos para servir de coletoras da corrente elétrica. Estas barras coletoras se estendem até as janelas da carcaça fazendo-se contato com flexíveis (conjuntos de lâminas delgadas condutoras), que

por sua vez estão conectados aos barramentos condutores de corrente, fazendo assim uma ligação em série entre as células (HAUPIN, 1995).

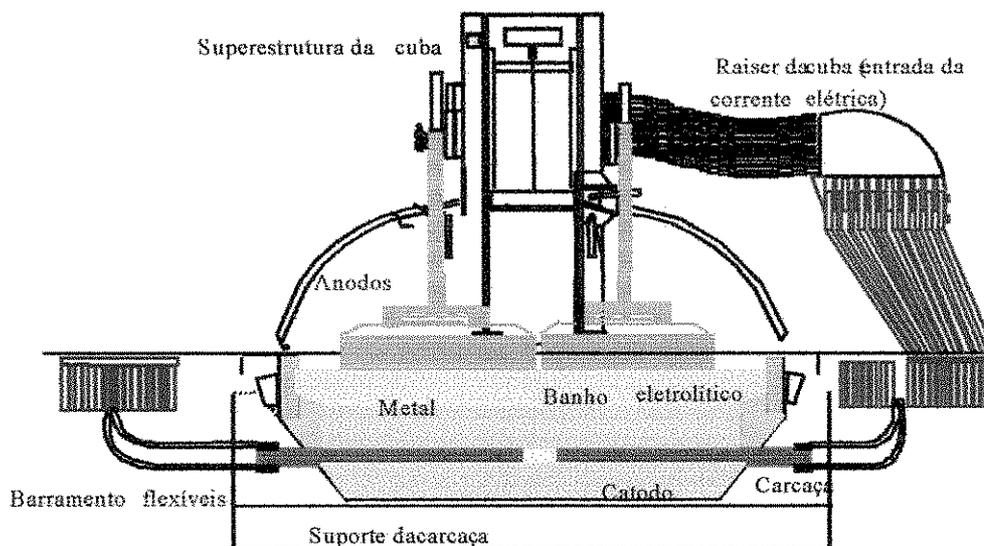


Figura 2.1 – Modelo de uma célula eletrolítica com tecnologia de ânodo do tipo *prebaked*

As dimensões externas e internas de uma célula e do revestimento variam consideravelmente com sua capacidade de passagem da corrente elétrica. A menor célula usada no processo Hall-Héroult tinha capacidade de passagem de corrente entre 25.000 a 50.000A. Alguns modelos ingleses e norte-americanos são de 50.000 a 300.000A (GRJOTHEIM & WELCH, 1988). Na Alumar as cubas têm capacidade de passagem de corrente elétrica de 222.000A. Por regra geral, quanto maior for a quantidade de corrente aplicada na célula, menor será o custo da produção de 1kg de alumínio. A quantidade de metal produzido é aproximadamente proporcional a intensidade de corrente aplicada. A tabela 2.1 mostra as evoluções conseguidas no processo Hall-Héroult durante os 50 anos após a segunda grande guerra (GROTHEIM et alii, 1995).

Tabela 2.1 – Comparação entre a performance do processo nos últimos 50 anos, entre 1945 e 1995.

Parâmetros Operacionais	1945	1995
Corrente da célula (kA)	25-50	175-300
Voltagem (V)	5,0	4,1
Eficiência de corrente (%)	80-85	92-95
Consumo de Energia (kWh/kgAl)	20-25	13
Produção da célula (t/ano)	55	820 >
Operação da célula	Manual	Alta automação
Produção/ano por trabalhador	7t de Al	200t de Al

Fonte: GRJOTHEIM et alii, 1995.

2.1.1 – Balanço de Energia em Células Hall-Hérault

O equilíbrio no balanço de energia nas células eletrolíticas é de fundamental importância dentro do processo Hall-Hérault, principalmente com relação à eficiência da energia elétrica utilizada nas células, já que ela corresponde ao maior custo de produção do alumínio (KVANDE et alii, 1994). A ALCOA gasta diariamente mais de 1 milhão de dólares, só com perdas de energia elétrica em forma de calor de suas células eletrolíticas. Outros componentes também são afetados diretamente, tais como: vida útil das células, consumo de carbono e eficiência de produção, contribuindo também para o aumento nos custos de produção do alumínio metálico (BRUGGEMAN, 1998).

Os balanços de energia em células eletrolíticas são complexos e de difícil entendimento, pois envolvem várias interações entre fenômenos físicos e químicos como:

- Reações eletroquímicas;
- Transferência de calor e massa;
- Dinâmica de fluido;
- Magnetismo;

BRUGGEMAN (1998), considera que o ponto de partida para um bom entendimento do balanço de energia em uma célula do processo Hall-Héroult é a termodinâmica. A Figura 2.2 mostra basicamente como a massa e o fluxo de energia se comporta em uma célula eletrolítica.

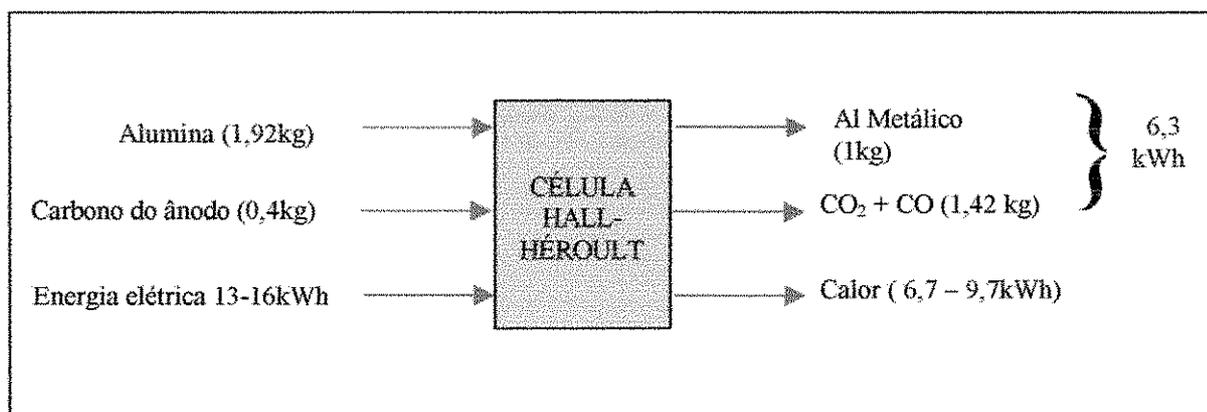


Figura 2.2 – Balanço de energia e massa para uma célula eletrolítica de tecnologia de ânodo *prebaked* e alimentadores do tipo *point-feed*.

Para cada kg de metal produzido, a célula usa aproximadamente 1,92kg de Al_2O_3 e 0,4kg de carbono em células com tecnologia de ânodos *prebaked*. Através da estequiometria a quantidade de carbono necessária para obtenção do produto de CO_2 seria 0,33kg, mas na prática é necessário 0,4kg devida ao subproduto de CO e impurezas contidas nos ânodos. Já a tecnologia *Soderberg*, a quantidade de carbono usada é aproximadamente 0,5kg de carbono. A quantidade de alumina necessária para produzir 1kg de alumínio metálico através da estequiometria é de 1,89kg/kgAl, no entanto na prática são consumido 1,92kg de alumina, devido às impurezas presentes e pela umidade. Em média a energia elétrica aplicada ao sistema é de 15kWh para uma célula do tipo *prebaked*, embora a faixa de energia utilizada seja bastante larga entre 13 a 16kWh, causada principalmente pela perda de calor das células eletrolíticas (BRUGGEMAN, 1998).

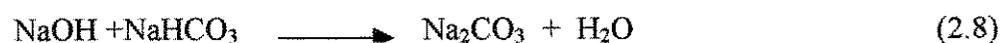
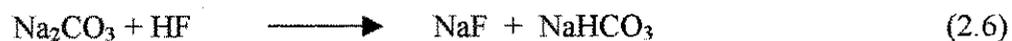
As causas típicas de desequilíbrios nos balanços de energia em células eletrolíticas são geralmente causadas pelos sistemas operacionais, já que todas as cubas trabalham na forma de batelada (FADDEN, 1998).

FADDEN (1998), relata em seu trabalho que as principais operações que causam desequilíbrio no balanço de energia nas células eletrolíticas são:

- Alimentação de alumina;
- Colocação de ânodos novos;
- Efeito anódico;
- Lama;
- Adições de voltagem;
- Corrida de metal;
- Variação da corrente elétrica;
- Variação da composição do eletrólito.

2.1.2 - Eletrólito

Segundo GRJOTHEIM & WELCH (1988), o banho eletrolítico tem como função dissolver a alumina na cuba facilitando a eletrólise. A substância fundamental do eletrólito é a criolita ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$), que é o melhor solvente para alumina. A ocorrência da criolita na sua forma natural é bastante rara, porém ela pode ser fabricada em processo alcalino por reação entre o fluoreto de hidrogênio em uma solução de carbonato de sódio. O fluoreto de sódio obtido é tratado com uma solução de aluminato de sódio conforme as reações seguintes:



O uso de aditivos em cuba eletrolítica tem como finalidade modificar as propriedades físicas e químicas do banho eletrolítico, melhorando assim o desempenho do banho na eletrólise da alumina. Os aditivos mais importantes utilizados comercialmente são fluoreto de alumínio e fluoreto de cálcio, ambos abaixam o ponto de fusão do eletrólito. Muitas fábricas introduzem outros tipos de aditivos no banho, tais como LiF, MgF_2 , KF e etc (KVANDE, 1998).

Qualquer elemento aditivo usado no eletrólito tem que manter a densidade do banho eletrolítico abaixo do alumínio líquido que é aproximadamente $2,3g.cm^{-3}$ a $1000^\circ C$. À mesma temperatura, e com 5% em massa de alumina e 5% em massa de fluoreto de alumínio somado a criolita, a densidade do eletrólito é aproximadamente $2,05g.cm^{-3}$ (GRJOTHEIN K. et alii, 1982). As principais propriedades do banho são:

- solubilidade da alumina;
- densidade;
- condutividade elétrica;
- tensão superficial e interfacial;
- pressão de vapor;
- viscosidade

A tabela 2.2 mostra os principais aditivos usados no banho eletrolítico em varias fábricas de alumínio e na Alumar com suas respectivas faixas em percentagem, para melhorar o desempenho operacional da célula.

Tabela 2.2 - Faixas percentuais (% em massa) dos principais aditivos usados no banho eletrolítico, bem como a concentração de alumina em fábricas de redução de alumínio e na Alumar.

ADITIVOS	FAIXAS UTILIZADAS EM OUTRAS FÁBRICAS	ALUMAR
$3NaF.AIF_3$	70% a 80%	81%
AlF_3	10% a 13%	11%
CaF_2	4% a 8%	5%
Al_2O_3	2% a 4%	2,5%

Fonte: KVANDE (1998).

O principal parâmetro usado para avaliar a composição do eletrólito é a relação entre o fluoreto de sódio e fluoreto de alumínio, chamado de *ratio*. É calculado através da fórmula (2.9):

$$Ratio = \frac{\%massaNaF}{\%massaAlF_3} \quad (2.9)$$

O *ratio* da criolita é calculado da seguinte maneira:

$$Ratio = 3(NaF)/(AlF_3) = 3 (23 + 19)/(27 + (3 \times 19)) = 1,5 \quad (2.10)$$

Onde a massa atômica:

$$Na - 23 \quad F - 19 \quad Al - 27$$

O *ratio* da criolita conforme a equação 2.10 é teoricamente 1,5. Mas na prática, devido à presença de AlF_3 em excesso no banho eletrolítico o valor é menor. Na Alumar o *ratio* varia entre 1,06 a 1,16, mas tem como objetivo trabalhar com o *ratio* de 1,11. A utilização de AlF_3 em excesso, objetiva melhorar algumas propriedades do banho, buscando uma performance ideal do processo (KVANDE, 1998). As principais propriedades são:

- Ponto de fusão do banho – a presença de AlF_3 faz com que o ponto de fusão da criolita pura é de $1010^\circ C$ seja reduzida para uma faixa entre $940^\circ C$ e $960^\circ C$, podendo utilizar menor quantidade de energia para manter o banho na fase líquida.
- Densidade do banho – o fluoreto de alumínio diminui a densidade do banho, melhorando assim a interface (banho-metal), fazendo com que o metal não se movimente acima da interface provocando reoxidação e diminuição da eficiência do processo.

Por outro lado o excesso de fluoreto de alumínio provoca mudanças em outras propriedades que influem diretamente na eficiência do processo, tais como (FOOSNAES et alii, 1986):

- Resistividade elétrica do banho – dever ser a menor possível. O fluoreto de alumínio provoca o seu aumento, ocasionando um aumento na perda de energia do processo.
- Solubilidade do banho – a solubilidade tem que ser a maior possível para dissolver toda alumina evitando-se o risco de formação de depósitos sólidos de alumina no cátodo, provocando distúrbios operacionais. O fluoreto de alumínio acima de 13% em massa diminui a solubilidade do banho.

2.1.3 – Solubilidade da Alumina no Banho.

A solubilidade é um dos fatores químicos de maior importância no processo eletrolítico. Quanto maior for a solubilidade da alumina, menor será o risco de formação de lama no cátodo da cuba. A utilização de aditivos no banho de criolita é responsável diretamente pelo aumento da solubilidade da alumina, principalmente o uso de fluoreto de potássio (PRASAD, 2000).

KVANDE (1998) relata em suas pesquisas realizadas, em várias reduções de alumínio que utilizar excesso de AlF_3 no banho eletrolítico acima de 13% em massa pode causar problemas operacionais nas células, tais como: variação considerável na composição e na temperatura do banho dificultando a manutenção de um bom balanço térmico das células conseqüentemente reduz a solubilidade da alumina no banho eletrolítico.

2.1.4 – Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica do eletrólito é uma das propriedades físico-químicas de grande importância no processo devendo ser a maior possível, pois influencia diretamente o consumo de energia elétrica. Pode ser obtida através da equação 2.11, que é uma função da temperatura e composição do eletrólito (% em massa). (FOOSNAES et alii, 1986)

$$\ln(\chi) = 2,0156 - (2068,4) / (T + 273) + 0,4349(\text{ratio}) - 0,0207(\% \text{alumina}) - 0,005(\% \text{CaF}_2) - 0,0166(\% \text{MgF}_2) + 0,0178(\% \text{LiF}) + 0,0077(\% \text{Li}_3\text{AlF}_6) \quad (2.11)$$

Onde,

χ - Condutividade elétrica

T - Temperatura do banho em °C.

A presença de fluoreto de alumínio em excesso (acima de 13% em massa) provoca a diminuição da condutividade elétrica do banho eletrolítico (KVANDE, 1998).

2.1.5 – Densidade

A densidade do alumínio no estado líquido é $2,30\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ na faixa de temperatura entre 940 a 970°C. A densidade do banho deve ser menor do que o metal, para que assim haja uma maior separação entre o metal e banho, diminuindo a perda por reoxidação (2.5). A diferença entre a densidade do banho e o metal deve ser maior do que $0,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (HAUPIN, 1987).

2.1.6 – Eletrodos

O carbono é o elemento principal na fabricação de ânodo e cátodo das cubas eletrolíticas. O ânodo produzido é o elemento sempre consumido na eletrólise de redução da alumina em alumínio, enquanto os blocos de carbono que formam o cátodo servem apenas de condutor elétrico e refratário (KVANDE, 1999).

O processo de fabricação do ânodo inicia-se com a mistura entre o coque de petróleo e o piche. O coque de petróleo é um subproduto da destilação do petróleo na ausência do ar, servindo como base de carbono que será consumida quando no interior das cubas. Já o piche é um subproduto da coqueira, e que tem como função durante a constituição do ânodo, aglutinar as partículas do coque calcinado para formação de um bloco compacto (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).

O ânodo se encontra na cuba suspenso sobre o cátodo, parcialmente submerso no banho eletrolítico, onde durante a eletrólise da alumina ocorre a queima do carbono (reação 2.4) (MENUIK, 1995).

Segundo GRJOTHEIM et alii (1986), para manter um bom desempenho dos ânodos nas células é necessário melhorar algumas propriedades físicas e químicas do ânodo, tais como:

- Alta condutividade elétrica;
- Ter bom isolamento, para não reagir com o ar;
- Baixa condutividade térmica;
- Alta resistência ao choque térmico e mecânico;
- Alta densidade;
- Baixos níveis de impurezas;
- Base plana e horizontal.

Existem atualmente dois tipos de célula usada no processo *Hall-Héroult*, os com ânodos múltiplos ou *prebaked* (Alumar), ou ânodo *Soderberg*. As células com tecnologia de ânodos *prebaked* são mais utilizadas pelas modernas fábricas. Elas são

constituídas por blocos de carbono pré-cozidos, permanecendo na cuba durante um certo período até serem consumidos pela eletrólise, então são trocados, Figura 2.3. Já a célula *Soderberg* usa apenas um ânodo, e à medida que este é consumido, material carbonáceo (pasta anódica) é adicionado (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).

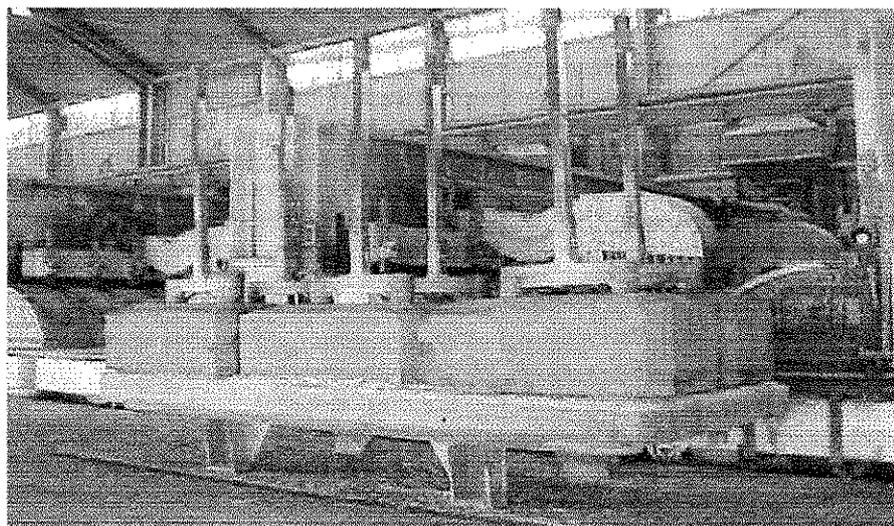


Figura 2.3 – Ânodos do tipo *prebaked* utilizados nas cubas da Alumar.

Os principais fatores que contribuem para o consumo do ânodo são os seguintes (MENUIK, 1995):

1. Reação eletroquímica – nesta reação (2.4) ocorre o consumo da maior parte do ânodo, cerca de 75%. Estequiometricamente é necessário 333kg de C/tAl;
2. Reoxidação do Alumínio – por causa desta reação (2.5) mais carbono é consumido para produzir uma quantidade de alumínio que já havia sido produzido na cuba, gerando perda de eficiência no processo. Aproximadamente 8% do ânodo são consumidos, devido a reoxidação;
3. Reação do ânodo com o oxigênio do ar – Muitos devem ser os cuidados para que o ânodo não fique exposto ao ar. As perdas vão depender das condições da

cobertura do ânodo e da presença de impurezas, principalmente V e Ni, pois são fortes catalisadores da reação. Estima-se, que 8% do ânodo é perdido nesta reação;

4. Formação de pó de carbono – Muitas vezes observa-se à presença deste pó sobrenadando o banho eletrolítico. Trata-se de partículas finas de C, que se desprendem do ânodo e que não reagem com os gases. O carbono do piche (aglutinante), que forma o ânodo, é mais reativo que os grãos de coque. Assim, o piche é preferencialmente consumido durante a eletrólise. As partículas de coque são consumidas mais lentamente, às vezes se desprendem do ânodo, formando os pós de carbono. Por volta de 3% do ânodo é perdido em forma de pó;

5. Reação das laterais do ânodo com CO₂ gerado na cuba – a 1010°C o CO₂ reage com o C. Como a cuba normalmente trabalha em temperaturas inferiores a 1000°C, pequena é a perda de carbono causado por esta reação, aproximadamente 5%.

A tabela 2.3 mostra um resumo dos principais fatores que contribuem para o consumo do ânodo com seus respectivos percentuais nas células eletrolíticas.

Tabela 2.3 – Contribuições para o consumo do carbono do ânodo durante a eletrólise do alumínio nas células eletrolítica *prebaked* e *Soderberg*.

Mecanismo	Consumo do ânodo (%massa)	
	Prebaked	Soderberg
Reação básica		
$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4} \text{C} = \text{Al} + \frac{3}{4} \text{CO}_2$ (%)	66-76	58-66
Perda de carbono		
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ou $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ (%)	8-15	4-5
$\text{Al} + \text{C} + \text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	12-13	15-18
Reação com impurezas e perda por ânodo gasto (%)	3,5-4,5	2-3
Consumo teórico de carbono (kgC/kgAl)	0,333	0,333
Consumo real de carbono (kgC/kgAl)	0,4-0,45	0,5-0,55

Fonte: GRJOTHEIM & WELCH, 1988.

2.1.7 – Temperatura das Cubas

O controle da temperatura é de grande importância no processo Hall-Héroult, pois dele depende a boa performance operacional da cuba. Mas não existe um método eficaz, economicamente e tecnicamente viável de medi-lo. Na ALUMAR, busca-se trabalhar com menor temperatura possível no banho na faixa de 940°C e 960°C, a fim de melhorar a eficiência de corrente e o consumo de energia (MENUIK, 1995).

KVANDE (1998), pesquisou a influencia da temperatura da cuba, na eficiência de corrente do processo Hall-Héroult. Concluiu que a redução de 5°C na temperatura da cuba, sem alterar a composição do banho eletrolítico pode gerar um aumento de 1% na eficiência de corrente.

A temperatura da cuba é resultado da combinação de diversos fatores, tais como: a amperagem da linha e a voltagem de cuba, que é responsável pela quantidade de potencia dissipada na cuba. Quanto maior amperagem ou voltagem, maior será sua temperatura (UTIGARD, 1999). Segundo MENUIK (1995), outros fatores operacionais que influenciam diretamente na temperatura da cuba são:

1. Cobertura de ânodos;
2. Sistema de coleta de gás;
3. Freqüência de troca de ânodos;
4. Corrida de metal ou banho;
5. Adições feitas nas cuba (alumina ou aditivos);
6. Freqüência e duração do efeito anódico;
7. Nível de metal;
8. *Ratio*;
9. Resistência elétrica;
10. Concentração de alumina no banho.

A temperatura influencia diretamente na espessura do banho solidificado que protege a parede lateral da cuba. Quanto maior a temperatura menor é a espessura e

maior será o volume de banho. Isto pode reduzir o tempo de vida útil da cuba, já que o revestimento fica desprotegido sofrendo ação direta do banho líquido (MENUIK, 1995).

2.1.8 – Resistência Elétrica das Cubas

É um parâmetro importante para determinar a estabilidade operacional da cuba. Quando a resistência elétrica sofre pouca variação, é considerada que a cuba está estável. Os principais fatores que influenciam na resistência elétrica da cuba são (GRJOTHEIM & WELCH, 1988):

- Concentração de alumina;
- Composição do banho;
- Quantidade de alumina precipitada no fundo da cuba;
- Nível de metal contido na cuba;
- Distância entre o cátodo e o ânodo.

A resistência elétrica da cuba pode ser obtida através da fórmula 2.12 (MENUIK, 1995).

$$R = (V - E) / I \quad (2.12)$$

Onde:

V – é a tensão da cuba;

E – é a tensão necessária para dar início ao processo;

I – a corrente elétrica utilizada no processo.

2.1.9 – Eficiência de Corrente no Processo Hall-Hérault

É uma medida de quão eficiente está se produzindo alumínio em relação à corrente elétrica fornecida a cuba. Na teoria, 100% é o máximo valor possível de eficiência de corrente. Isto aconteceria se toda a energia disponibilizada na forma de eletricidade para o processo de eletrólise na cuba resultasse tão somente na própria produção do alumínio, não havendo, portanto perdas desta energia ao longo do mesmo. Entretanto, o que na teoria torna-se possível pelos cálculos na prática, células eletrolíticas nunca operam com 100% de eficiência (GRJOTHEIM & WELCH, 1988). O cálculo da EC se baseia em uma lei da física conhecida como Lei de *Faraday*. O princípio desta consiste na avaliação do grau de dissociação de elementos em função da interação de substâncias em um ambiente que viabilize a passagem de corrente entre pólos de uma célula eletrolítica (FOOSNAES et alii, 1986).

A EC é calculada através da formula 2.13.

$$EC = 100 \times \text{produção} / (M_{(\text{kgAl/kA})} \times I) \quad (2.13)$$

Onde:

Produção – Produção de alumínio na cuba em kg/dia;

I – é a corrente elétrica que passa na cuba eletrolítica em amperes;

$M_{(\text{kgAl/kA})}$ – Produção teórica de alumínio é de 8,053kgAl/kA;

Sendo assim, se a corrente que passa em uma cuba for de 216kA e a produção diária for de 1650kgAl por cuba, e a produção teórica é de 8,053kgAl/kA, a eficiência de corrente é de 94,86%.

A eficiência de corrente é afetada adversamente por vários fatores. SOLLI et alii (1994), realizou um estudo em escala laboratorial para avaliar os impactos destes fatores diretamente na eficiência de corrente através da utilização de várias variáveis que são importantes para o processo, tais como: densidade de corrente, distância interpolar,

ratio, temperatura do banho, impurezas do banho e concentração de alumina nas cubas. Ele concluiu o seguinte:

1. Densidade de corrente - Usando a densidade de corrente catódica variando de 0,3 a 1,3 A/cm², com a célula eletrolítica com temperatura de 980°C, o *ratio* molar de 2,5, concentração de CaF₂ de 5% em massa e concentração de alumina de 4% em massa, obteve o seguinte resultado: nestas condições a eficiência de corrente aumentou com o acréscimo da densidade de corrente até o máximo de 0,8 A/cm², mantendo-se a eficiência constante com um acréscimo na densidade até 1,3 A/cm²;

2. Distância Interpolar – usando uma distância interpolar variando entre 6 a 40mm, o resultado obtido não mostrou influência na eficiência de corrente dentro do processo (SOLLI et alii, 1994);

3. *Ratio* – Verificou-se que o *ratio* do banho eletrolítico influencia diretamente na eficiência de corrente do processo. Nos testes realizados usando *ratio* na faixa de 1,5 a 2,5 a temperatura constante de 980°C, a eficiência de corrente diminuiu com o aumento do *ratio*;

4. Temperatura – Influencia na eficiência de corrente. Quanto maior for a temperatura menor será a eficiência da corrente. Mas a diminuição da eficiência com relação à temperatura pode variar com o *ratio* do banho, quanto maior for o *ratio* e a temperatura do banho menor será a eficiência;

5. Concentração de Alumina – A alumina dentro do processo Hall-Héroult é um parâmetro fundamental, porém nos testes realizados verificou-se que usando concentração de alumina no banho entre 1,2 a 8% em massa não impacta diretamente na eficiência de corrente. Porém os problemas causados pela grande quantidade de alumina que não é dissolvida no banho ou sua falta causa redução da eficiência de corrente;

6. Impurezas no Banho – As impurezas contidas no banho eletrolítico são grandes responsáveis pela perda de eficiência de corrente, principalmente Fe₂O₃, SnO₂, Ca₃(PO₄)₂ e P₂O₃.

2.2 – Alumina

É a matéria prima principal usada no processo de eletroredução, devendo ter um bom controle de suas propriedades físico-químicas, pois elas influenciam diretamente na eficiência do processo. A alumina é obtida através do processo químico denominado de “Processo Bayer” (HUDSON, 1987). As principais propriedades da alumina de grande importância para as fábricas de redução são com relação à presença de alumina alfa (α - Al_2O_3), granulometria, área superficial, perda por ignição (LOI), densidade e impurezas (HOMSI, 1998). Estes fatores influenciam diretamente na solubilidade como na velocidade de dissolução da alumina no banho eletrolítico. Nas modernas fábricas de redução de alumínio, busca-se trabalhar com alumina nas suas células, com menor quantidade possível de α - Al_2O_3 , com tamanho de partículas menor que $40\mu\text{m}$ e com área superficial (BET) acima de $50\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (ISSAEVA et alii, 1998).

2.2.1 – Propriedades Químicas da Alumina

Os trabalhos de HOMSI (1998) e ISSAEVA et alii (1998), relatam que as impurezas contidas na alumina são as maiores responsáveis pelas perdas de eficiência do processo, agindo da seguinte forma:

- 1- reagindo com os componentes do eletrólito. Isto causa modificação na sua composição e suas propriedades;
- 2- contaminando o metal pelas impurezas que são reduzidas por ter menor potencial de decomposição do que a alumina.

As principais impurezas presentes na alumina são: os óxidos metálicos e não-metálicos, sulfatos, sulfetos de metais alcalinos e umidade. Os óxidos de ferro, sódio, silício e umidade são encontrados em maior quantidade. A presença dos óxidos de Fe e Si na alumina faz com que durante a eletrólise eles sejam reduzidos no cátodo eletroquimicamente ou quimicamente, afetando algumas propriedades do alumínio como

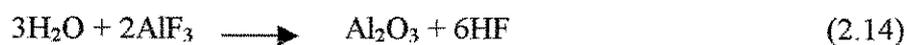
resistência mecânica, deformação, condutividade elétrica e resistência à corrosão, também provocando a redução da eficiência de corrente (GRJOTHEIM et alii, 1982).

Tabela 2.4 - Faixa de solubilidade de alguns óxidos presentes na alumina no banho eletrolítico.

ÓXIDOS	SOLUBILIDADE (%massa)
Na ₂ O	13,7 – 23,0
K ₂ O	28
MgO	11,65
CaO	16
ZnO	0,51 – 3
CuO	1,13
SiO ₂	8,82
Fe ₂ O ₃	0,14 – 1
FeO	6
Cr ₂ O ₃	0,13

Fonte: GRJOTHEIM & WELCH (1988)

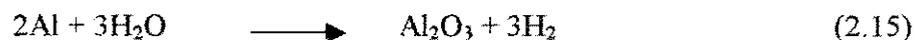
A presença de água na alumina durante o processo eletrolítico provoca a formação de HF (2.14), mudando a composição do eletrólito e gerando um aumento na emissão de fluoreto-solvente e diminuição da eficiência de corrente.



A água pode ser encontrada na alumina em três estados físicos diferentes (BERTAUD et alii, 1996).

- água fisicamente absorvida;
- água quimicamente absorvida;
- água de constituição;

Segundo ARCHER et alii (1996), alumina contendo 0,1% de água, provoca a redução na eficiência de corrente em 0,18%, que é causado pela reoxidação do metal pela água (2.15).



HUDSON (1987) relata que as impurezas contidas na alumina contribuem diretamente para perda de eficiência no processo Hall-Héroult, pois elas podem reagir com o eletrólito e provocar mudança na composição química, fazendo com que haja a contaminação do metal. A Tabela 2.5 mostra as principais impurezas contidas na alumina, com suas respectivas faixas limites.

Tabela 2.5 - Impurezas contidas na Alumina utilizada no processo Hall-Héroult.

IMPUREZAS	FAIXA (% em massa)
SiO ₂	0,006 – 0,035
Fe ₂ O ₃	0,007 – 0,035
Na ₂ O	0,025 – 0,72
CaO	0,002 – 0,1
TiO ₂	0,002 – 0,008
Ga ₂ O ₃	0,007 – 0,008
K ₂ O	0,01 – 0,08
ZnO	0,002 – 0,01
MgO	< 0,001
P ₂ O ₅	0,001 – 0,004
V ₂ O ₅	< 0,001
CuO	0,001 – 0,004
Cr ₂ O ₃	< 0,002

Fonte: HOMSI (1998)

2.2.2 – Propriedades Físicas da Alumina

As principais propriedades físicas da alumina são com relação a: (HOMSI, 1998)

- ⇒ Distribuição Granulométrica;
- ⇒ Grau de calcinação;
- ⇒ Área superficial;
- ⇒ Ângulo de repouso;
- ⇒ Densidade;
- ⇒ Fragilidade.

A distribuição granulométrica da alumina é uma das propriedades físicas de maior importância dentro do processo Hall-Héroult, já que grãos grosseiros (maiores que 200 μm), reduzem a taxa de dissolução da alumina no banho. Grãos menores até um certo ponto, tem maior área superficial e dissolvem mais rapidamente no banho. Granulometria menor que 44 μm são considerados muito finos, baixando a solubilidade e gerando perdas por poeiras. É possível que durante o transporte da alumina para a sala de cubas ocorra separação dos grãos mais finos dos mais grossos. A utilização de uma distribuição granulométrica mais apertada diminui este problema (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).

O grau de calcinação é obtido através de um parâmetro denominado de perda por calcinação (LOI). Através desse parâmetro pode-se obter indiretamente, a densidade, área superficial (BET), percentagem de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e quantidade de umidade na alumina. A partir do grau de calcinação pode-se obter dois tipos diferentes de alumina “*floury*” e “*sandy*”. O que diferencia uma da outra é que a alumina *floury* é altamente calcinada contendo uma grande quantidade de alumina alfa, baixa área superficial e uma considerável quantidade de partículas sedimentada (HOMSI, 1998). Já a alumina *sandy* é calcinada em temperatura menor, sendo, portanto mais econômica contendo baixa quantidade de alumina alfa.

Tabela 2.6 - Comparação entre a alumina *floury* e *sandy*

Tipo de Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ %	BET m^2/g	Angulo de repouso	LOI (%)	Granulometria Quantidade < $42\mu\text{m}$
<i>Floury</i>	75 – 90	<5	40°	0,2	20 – 30
<i>Sandy</i>	5 – 25	30 – 80	$30^\circ - 40^\circ$	0,8 – 3,0	4 – 20

Fonte: GRJOTHEIM & WELCH, 1988

A área superficial depende diretamente da distribuição granulométrica e do grau de calcinação. Utiliza-se a BET para medi-lo. Quanto maior for o grau de calcinação menor serão os valores de BET (ISSAEVA et alii, 1998).

ISSAEVA et alii (1998), relata que o ângulo de repouso também depende do grau de calcinação e da distribuição granulométrica e da forma alotrópica da alumina (*floury* – $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ e *sandy* – $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$).

Já a densidade depende da distribuição granulométrica. Ela afeta a condutividade térmica da alumina. O poder que a alumina tem de isolar termicamente o banho e os ânodos é maior quanto menor for a densidade (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).

Segundo HUDSON (1987), fragilidade é uma propriedade muito importante na calcinação, pois pode ocorrer quebra da alumina devido à alta velocidade dos ciclones.

A tabela 2.7 mostra as principais propriedades da alumina utilizada no processo Hall-Heroult, com as respectivas faixas de valores.

Tabela 2.7 - Propriedades típicas da alumina utilizada na célula eletrolítica

PROPRIEDADES	UNIDADES	VALORES
BET	m ² /g	2 – 100
Densidade	kg/dm ³	0,95 – 1,05
Densidade Picnométrica	kg/dm ³	3,4 – 3,6
LOI (300 – 1100 ^o c)	%	0,3 – 1,5
Granulometria	µm	10 – 200
Partículas <45µm	%	6 – 15
α-Al ₂ O ₃	%	3 – 25
Angulo de repouso	°	30 – 35
Partículas > 150µm	%	<10

Fonte: ISSAEVA et alii (1998)

2.2.3 -- Dissolução da Alumina

É de fundamental importância dentro do processo Hall-Héroult, devendo ser o maior possível para evitar que ocorra formação de lama provocada pela precipitação da alumina não dissolvida no cátodo que é prejudicial à estabilidade operacional da cuba. Muitos trabalhos discutem a importância da dissolução no banho eletrolítico, sugerindo maiores aprofundamentos e pesquisas para entender melhor o processo de dissolução e distribuição da alumina (LILLEBUEN et alii, 1991).

A velocidade de dissolução da alumina difere para o tipo de tecnologia utilizada no adicionamento de alumina no banho, não dependendo da composição do banho ou da concentração da alumina (KUSCHEL et alii, 1991). As células com tecnologia *prebaked* e sistema de alimentação *point-feed*, possuem uma maior taxa de dissolução do que as outras tecnologias, tal como o sistema *break-and-feed* (GRJOTHEIM & WELCH, 1988).

ISSAEVA et alii (1998), através de testes utilizando alumina com diferentes propriedades físicas verificou que elas influenciavam diretamente na dissolução, devendo-se utilizar alumina com menor teor possível de impurezas. Segundo KUSCHEL & WELCH (1991), existem vários parâmetros dentro de uma célula eletrolítica que pode indicar problemas de dissolução de alumina, tais como:

- Mudança na altura de metal e nível de lama;
- Variações de temperatura do banho eletrolítico;
- Aumento aparente na eficiência atual.

A dissolução da alumina no banho eletrolítico provoca a diminuição da temperatura de líquidos, sendo a reação endotérmica. O calor de dissolução da alumina no banho é cerca de 150 a 200kJ.mol⁻¹, variando com as concentrações de alumina (GRJOTHEIM et alii, 1982). Para se obter uma melhor dissolução dentro de uma célula eletrolítica, deve-se ter um bom controle nos sistemas de alimentação de alumina e da forma de se adiciona-la ao banho eletrolítico, já que são fatores primordiais para manter um bom equilíbrio térmico e estabilidade operacional da célula.

2.3 – Controle de Alimentação de Alumina

Alimentar a cuba é simplesmente adicionar alumina no banho dentro da célula eletrolítica, pois o excesso ou a falta de alumina para reação eletrolítica pode acarretar grandes distúrbios e instabilidade operacional, fazendo com que ocorra queda na eficiência de produção. Existem diferentes formas para adicionar alumina na cuba. Nas fábricas mais antigas, a alimentação é feita pela parte lateral da célula eletrolítica chamado de *side break*, através da quebra de uma crosta solidificada (GRJOTHEIM & WELCH, 1988). A composição química desta crosta depende do tipo de alumina usada e da temperatura de operação da célula. Tipicamente ela contém aproximadamente 30% de banho e o remanescente sendo alumina. Em células mais modernas a alumina é adicionada automaticamente, ao longo de uma linha central. Este sistema é conhecido como *break-and-feed*. Ele consiste de uma barra de aço, localizada na parte central da cuba, cuja função

é quebrar a crosta enquanto a alumina é adicionada diretamente no eletrólito (WAI-POI, 1994).

HAUPIM (1987) considera como principais desvantagens das técnicas de alimentação descritas acima, as grandes flutuações da concentração de alumina ao longo do banho e da temperatura do eletrólito. As mudanças nas temperaturas são causadas pelas grandes quantidades de alumina adicionada, pois a dissolução da alumina é endotérmica.

A maior inovação na alimentação de alumina nas células eletrolítica foi à descoberta do sistema denominado de *point feeding*. Ele possui, ao longo da linha central da cuba, de 1 a 5 alimentadores. Cada alimentador adiciona de 1 a 5kg de alumina em um curto intervalo de tempo (de 1 a 2,5 minutos). Na Alumar a alimentação ocorre da seguinte maneira: a alumina reagida nos reatores é transportada para a sala de cubas via processo *air-slide*. É armazenada primeiramente nos tanques de espera (*day tanks*) e por último nos silos da superestrutura, da qual desce via 3 alimentadores simetricamente posicionados para o interior da cuba, em função de um sinal vindo do computador de controle. O dispositivo de movimentação do alimentador é operado a ar comprimido e é acionado por uma válvula que ao receber o sinal libera a pressão de ar (válvula de pressão), para a imersão da ponteira para quebrar a crosta formada acima do banho neste momento, libera-se a alumina contida no reservatório do alimentador (cerca de 1,7kg). Esta descarga ocorre simultaneamente nos 3 alimentadores da cuba. A adição é feita de forma espaçada no tempo, em função da quantidade de alumina que a cuba tem condições de receber sem elevar ou diminuir o percentual de alumina no banho eletrolítico de forma prejudicial. Este espaçamento entre as "plugadas" dos alimentadores é conhecido como frequência de alimentação, cujo controle é fundamental (MENIUK, 1995).

A principal razão das modernas fábricas preferirem o *point feeding* é o fato de se ter uma melhor distribuição da alumina no banho eletrolítico, conseqüentemente uma melhor dissolução. Com este sistema chega-se próximo de uma alimentação contínua, ou seja, menor tendência de formar "lama" ou efeito anódico (LILLEBUEN, 1992).

Os principais problemas de alimentação são acarretados por falha dos alimentadores ou sistema de alimentação que pode provocar adição demasiada de alumina acima da faixa ideal, que hoje na Alumar é entorno de 2,5 e 2,7% para o sistema de

controle do QLC, provocando formação de depósitos de lama no fundo da cuba, ou diminuição da concentração de alumina, que provoca efeito anódico.

2.3.1 – Lama

Denomina-se de lama o excesso de alumina que é adicionada no banho eletrolítico e que não é dissolvida, precipitando abaixo da camada de metal na cuba. As principais causas de formação da lama é acarretada por falha do controle de alimentação ou nos alimentadores. Tais fatos provocam grande instabilidade na célula, já que cria um caminho preferencial para passagem da corrente elétrica (correntes horizontais), que causa um aumento demasiado na temperatura e ruído da cuba sem realizar eletrólise, reduzindo a eficiência do processo (KUSCHEL & WELCH, 1990).

2.3.2 –Efeito Anódico

A formação de bolha de gás no ânodo em célula do processo Hall-Héroult é sempre seguida de vários problemas operacionais (HAARBERG et alii, 1998). O efeito anódico ocorre quando a concentração de alumina no banho é reduzida a valor muito baixo, fazendo com que a corrente elétrica aplicada na cuba sem ter alumina suficiente no banho eletrolítico para as reações de eletrólises, comece a quebrar as ligações químicas existentes na criolita, ou seja, tenta dissociar o próprio banho eletrolítico (HAVERKAMP, 1998). A dissociação do banho gera gases (HF, NaAlF₄, CF₄, CO). Então as bolhas destes gases (especialmente CF₄ e CO), se posicionam entre a interface do ânodo e o banho, funcionando como isolante elétrico aumentando significativamente a resistência e a voltagem da célula, que normalmente sobe de 4 volts para 25volts em um segundo, chegando a 40 volts em dois minutos (HAVERKAMP, 1999).

HAVERKAMP (1999) considera como principais problemas do efeito anódico, a geração de turbulência no campo magnético e condições de instabilidade da

cuba, provocando diminuição da eficiência de corrente devidas reações de reoxidação, além de oscilações de voltagem no arco da superfície anódica. O aumento na voltagem da célula gera conseqüentemente um aumento no consumo de energia elétrica em torno de 2%, sem realizar a eletrólise na cuba, resultando na redução da produção.

Segundo ZHU & SADOWAY (1999) durante o efeito anódico em uma célula do processo Hall-Héroult são formados vários tipos de gases danosos ao meio ambiente, tais como C_2F_6 , COF_2 , CO_2 , CO e CF_4 que é responsável pela destruição da camada de ozônio. Estima-se que durante a eletrólise da alumina em uma cuba eletrolítica é gerado 0,08kg de CF_4 para cada 1kg de alumínio produzido (HAVERKAMP, 1998). Durante o período de efeito anódico ocorre geração de calor extra na cuba, que causa um aumento na temperatura de 3 à 10°C, reduzindo a eficiência de corrente e provocando a diminuição das arestas laterais que são dissolvidas, podendo reduzir a durabilidade do revestimento da cuba (MENIUK, 1995).

A eliminação de efeito anódico em algumas fábricas ocorre através do abaixamento dos ânodos, ou seja, diminuição de DAC, provocando um maior contato entre a superfície do ânodo e o banho líquido e também através de alimentações rápidas de alumina. Quando o computador não consegue suprimir o EA, o operador tenta eliminar as bolhas de gases através da queima de varas verdes, que geram maior turbulência do banho fazendo com que os gases sejam liberados.

Por causa dos fatores citados acima, foram realizadas várias pesquisas nos grandes centros industriais visando uma melhora nos sistemas operacionais das cubas. Os resultados obtidos levaram a uma melhoria no controle da alumina no banho eletrolítico através de programas de computadores, como o *track* e o QLC.

2.3.3 – Track

O sistema de *track* é um programa de computador utilizado no controle de alimentação de alumina nas cubas da Alumar. Ele tem como objetivo reduzir as emissões de fluoretos para atmosfera, através da redução do efeito anódico, buscando trabalhar com

um percentual de alumina no banho eletrolítico dentro dos valores ideais para uma operação eficiente (SILVA, 1995).

Segundo SILVA (1995), o primeiro sistema de *track* utilizado pela Alumar tinha por objetivo normalizar a concentração de alumina no banho após troca de ânodos. Depois passou a ser utilizado a cada 48 horas e 24 horas sucessivamente. Hoje ele é feito, normalmente, a cada 2 horas.

O *track* está fundamentado na variação da resistência da cuba com a percentagem de alumina no banho eletrolítico. A lógica do programa consiste em desligar a alimentação da cuba e avaliar a evolução da resistência elétrica da mesma. Quando a resistência elétrica atingisse valores que indicassem tendência a efeito anódico, a cuba voltava a ser alimentada (MENIUK, 1995).

O sistema de *track* é composto por três fases distintas, que são (MENIUK, 1995):

1. Fase de Pré-track - têm por objetivo verificar as condições de estabilidade da cuba com relação a ruído, movimentações de barramento e resistência elétrica das cubas. Durante a fase de *pré-track* ocorre as seguintes ações pelo programa de controle:

a) não é feita nenhuma modificação na alimentação de alumina da cuba pelo programa;

b) a movimentação do barramento anódico, para que a resistência fique dentro dos limites de controle, é executado normalmente;

c) é calculado o ruído filtrado. Ele é calculado ao final de cada ciclo de ação (3 minutos). Isto é feito através da equação (2.18).

$$\text{Ruído filt.} = (\text{Rmáx.} - \text{Rmin.})_{\text{ciclo atual}} \times 0,2 + (\text{Ruído filtrado})_{\text{ciclo anterior}} \times 0,8 \quad (2.18)$$

d) para passar a fase seguinte, aguardar completar as seguintes condições:

- 3 ciclos de ação consecutivo com ruído filtrado menor que $0,36\mu\Omega$. Isto é uma verificação da estabilidade da cuba;

- 5 ciclos de ação consecutivos sem movimentação do barramento anódico. Esta verificação já começa a ser feita antes de iniciar a fase de *pré-track*. O fato da cuba não ter movimentado o barramento anódico é uma garantia que a resistência da cuba está dentro dos limites de controle e, portanto a cuba está estável.

e) é calculada a resistência filtrada. É uma forma de suavizar as variações da resistência medida a cada scan (15 segundos). Antes de passar para fase seguinte, o computador salva a última resistência filtrada da fase de *pré-track*. Esta resistência é denominada de resistência de *track* ($R_{filt.} = R_{track}$) e é usada para comparação na fase seguinte.

2. Fase de *track* - é onde efetivamente ocorre o controle da alumina no banho. A alumina é consumida até valores próximos do efeito anódico. As principais ações importantes que ocorrem durante a fase de *track* são as seguintes:

a) cálculo da resistência filtrada a todo scan e atualiza a resistência de *track*, fazendo que ela seja sempre a menor. Isto é feito da seguinte forma:

$$\text{Se: } R_{filt.} < R_{track} \longrightarrow R_{Track} = R_{filt.}$$

b) não alimenta a cuba com alumina.

c) não movimenta o barramento anódico. A movimentação do barramento anódico provocaria mudanças da resistência. Nesta fase deseja-se que as variações nas resistências ocorram, devidas somente ao consumo de alumina.

d) cálculo da variação da resistência a todo scan é da seguinte forma:

$$\Delta R = R_{filt.} - R_{track}$$

e) verifica se a resistência da cuba cai excessivamente, para evitar instabilidade após o *track*. Caso isto ocorra esta fase é abortada e a cuba retorna a fase de *pré-track*. A condição de queda excessiva é feita comparando a resistência filtrada de cada scan com a resistência alvo da cuba. Resistência alvo é o valor que se pretende manter a cuba operando. A condição de queda excessiva é a seguinte:

$$R_{\text{alvo}} - R_{\text{filt}} \geq 1\mu\Omega$$

f) verifica se as condições para o fim desta fase foram atingidas (*endpoint*). As condições para fim do *track* são as seguintes:

- Se o ruído filtrado $\leq 0,2\mu\Omega$ e $\Delta R \geq 0,1\mu\Omega$;
- Se o ruído filtrado $> 0,2\mu\Omega$ e $\Delta R < 0,18\mu\Omega$

g) quando o fim desta fase é atingido, o computador não levanta o barramento anódico por 1 ciclo de ação. Também não desce o mesmo por 6 ciclos de ação. No final do *track* é calculado um ΔR_{real} . Este novo ΔR avalia o quanto a cuba está próxima do efeito anódico. Quando o *track* acaba pode ocorrer efeito anódico em seguida. Desta forma se $\Delta R_{\text{real}} > 0,3\mu\Omega$, para prevenir o efeito anódico, a cuba é alimentada com 3UFF (*ultra fast feed*¹). Quando a cuba está em UFF ela é alimentada a cada 10 segundos. O ΔR_{real} é calculado da seguinte maneira

$$\Delta R_{\text{real}} = R_{\text{scan}} - R_{\text{track}}$$

Obs.: A R_{scan} é a resistência do final do *track*, ou seja, é a real sem o filtro. R_{track} é a resistência mínima ao longo do *track*.

3. Fase de recuperação - tem como finalidade evitar o efeito anódico após o *track*, e recuperar a percentagem de alumina até o valor desejado (3 %massa de Al_2O_3). O estágio de recuperação é dividido em dois estágios:

¹ O *ultra fast feed* são varias alimentações consecutivas que é realizada pelo programa de alimentação *track*.

- No primeiro estágio, a cuba é alimentada com 200% da taxa da alimentação base² durante 20 minutos;

- No segundo estágio, a cuba é alimentada com 95% da taxa de alimentação base durante 100 minutos. Após 100 minutos a alimentação volta ao valor base (105% da alimentação nominal) e a cuba entra na fase de *pré-track*.

2.3.4 – QLC

É um programa de computador desenvolvido pela ALCOA, que tem como finalidade controlar operacionalmente as cubas da ALUMAR, ajudando os operadores de cuba a prevenir e evitar que ocorram problemas operacionais. A sigla QLC veio das palavras em inglês *Quiet, Lean e Cool*, que significa baixo ruído, pobre em alumina e baixa temperatura, que são fatores primordiais para uma boa eficiência de corrente. Estes fatores são reportados em vários trabalhos, como de HAVERKAMP (1999) e UTIGARD (1999), que consideram de fundamental importância o controle destes fatores para se conseguir um bom desempenho das células eletrolíticas.

O programa QLC é composto por quatro controles que trabalha de forma integrada, buscando um melhor desempenho da cuba. Os quatro controles são:

1. Controle de alimentação;
2. Controle de resistência;
3. Controle de ruído;
4. Controle de barramentos.

² A alimentação base representa a quantidade de alumina adicionada ao banho (nº de shots/ intervalo tempo). O nº de shots é a quantidade de vezes que o alimentador coloca alumina na cuba.

2.3.4.1 – Controle de Alimentação do QLC.

A finalidade do controle de alimentação do QLC é obter uma alta taxa de ciclos de alimentações reduzidas (*underfeed*) e alimentações rápidas (*overfeed*) (Figura 2.4), mantendo assim um menor percentual de alumina no banho, evitando formação de lama e aumentando a eficiência de corrente. (GRJOTHEIM & WELCH, 1988)

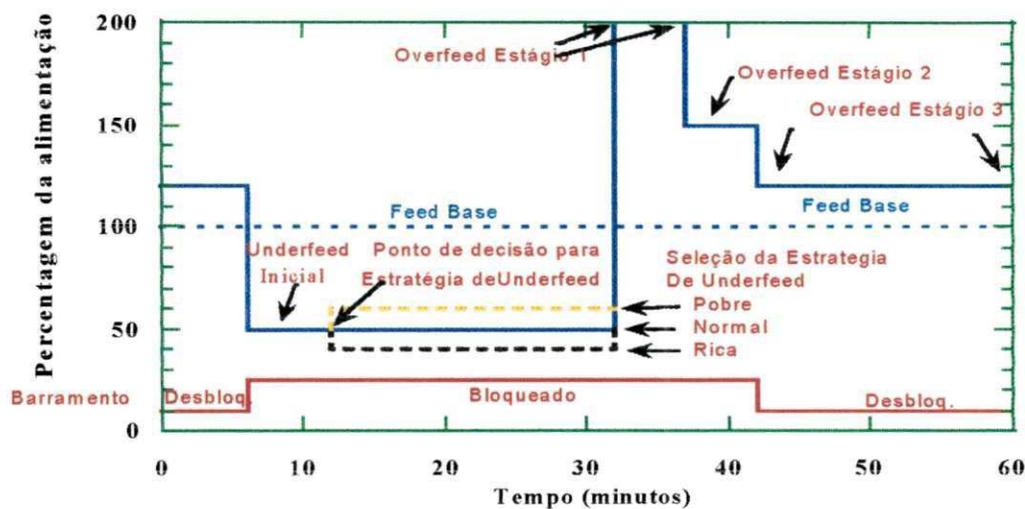


Figura 2.4 – Ciclos de underfeed e overfeed do QLC.

2.3.4.1.1 – Período de Underfeed

O período de *underfeed* é caracterizado pela redução da taxa base de alimentação da cuba, fazendo com que a concentração de alumina no banho diminua. Existem cinco diferentes estratégias de underfeed (UF). Três estratégias aplicam-se aos ciclos regulares de *underfeed/overfeed* (Figura 2.4). O operador pode designar o uso de uma das três estratégias regulares ou pode optar pela escolha das estratégias do computador. As estratégias regulares para *underfeed* são:

1. estratégia para cuba rica;
2. estratégia para cuba normal;
3. estratégia para cuba pobre.

Os outros dois tipos de *underfeed* são estratégias especiais escolhidas pelo operador de cuba ou pelo controle. Ambas estratégias possuem taxas fixas de *underfeed*, que são:

- O *underfeed* de quebra de crosta ou pré-corrída – ocorre após a quebra da crosta ou pré-corrída. Tem um *set point* de termino especial que ajuda a prevenir que o efeito anódico ocorra durante a troca de ânodos ou corrída.

- O *underfeed* agressivo – é usado para retornar o controle da cuba. Os valores dos *set points* (limite de ruído, limite de tempo máximo e ponto de conclusão) são mais agressivos do que no *underfeed* normal. Um *underfeed* agressivo pode ser automaticamente requisitado ou programado manualmente. Um *underfeed* regular também pode ser requisitado manualmente. O *underfeed* de quebra de crosta só é programado automaticamente na quebra da crosta, ou antes, da quebra.

Durante a fase de *underfeed*, os movimentos do barramentos anódico são bloqueados (Figura 2.4) para evitar distúrbios indesejáveis no sinal de resistência. No *underfeed*, a concentração de alumina é reduzida até que um aumento específico na variável de conclusão do *underfeed* (slope e/ou delta R)³ seja detectado pelo computador.

Para iniciar um período de *underfeed*, a cuba deve estar estável, ou seja, o ruído deve ser menor que o critério utilizado pelo computador para termino por ruído e a resistência da cuba deve estar dentro da zona morta, em torno do alvo de resistência. Se essas condições forem satisfeitas, o barramento é bloqueado, e então tem início o *underfeed*. Se não forem satisfeitas, o programa de controle de alimentação verifica novamente, dez segundos mais tarde.

³ As especificações para conclusão de *underfeed* encontra-se no anexo 1.

Quando inicia o *underfeed* o computador durante os primeiros dez minutos, avalia a variação de slope para tomar uma das três estratégias de conclusão de *underfeed*. Durante este período ele assume a estratégia de *underfeed* normal que corresponde à redução de 50% da alimentação nominal⁴. A estratégia de *underfeed* muda para rica se o *maxislope*⁵ for menor que um valor especificado, então a redução da alimentação nominal é de 60%. Já para *underfeed* pobre, ocorre quando o *maxislope* for maior que outro valor especificado, ocorrendo a redução de 40% da alimentação nominal. A duração de um *underfeed* depende da estratégia de conclusão tomada pelo programa. Na Alumina um *underfeed* tem uma duração em média de 27 minutos.

2.3.4.1.2 – Período de Overfeed

O período de *overfeed* é caracterizado pela recuperação da concentração de alumina rapidamente no banho eletrolítico, buscando assim evitar que ocorra o efeito anódico. O ciclo do *overfeed* consiste de três estágios (Figura 2.4), cada um com suas próprias taxas de alimentação e nível, que são:

- *Overfeed* estágio 1, que é a recuperação rápida da alimentação para prevenir a ocorrência de efeito anódico.
- *Overfeed* estágio 2, que consiste de uma alta taxa de alimentação.
- *Overfeed* estágio 3, consiste de uma taxa de alimentação mais baixa.

O estágio 1 do *overfeed* inicia imediatamente depois de uma conclusão de *underfeed*, várias alimentações rápidas são feitas num intervalo de tempo específico para colocar a alumina rapidamente na solução e reduzir o risco de um efeito anódico. O cronograma das alimentações a serem adicionadas durante o *overfeed* estágio 1 é especificado por uma tabela de recuperação⁶ rápida de alimentação, que contém os intervalos de tempo (em segundos) entre as alimentações.

⁴ A alimentação nominal é a mesma coisa de alimentação base já definida anteriormente.

⁵ O *maxislope* é o coeficiente angular (ou inclinação) da reta obtida por regressão linear de um determinado número de valores de *maxires* previamente acumulados e filtrada.

Maxires é o maior valor das resistências lidas a cada 200 ms, num intervalo de tempo denominado período de *maxires*. Na alumina igual a 1 minuto.

Com a tabela, mais de dez alimentações de recuperação rápida podem ser especificadas. Durante o *overfeed* estágio 1 o barramento anódico permanece bloqueado (prevenindo ruído normal e controle de resistência caso ele fosse desbloqueado). A duração do *overfeed* estágio 1 é a soma dos intervalos entre alimentações da tabela.

O *overfeed* estágio 2 segue imediatamente o *overfeed* estágio 1, a cuba alimenta num padrão específico por um determinado intervalo de tempo também especificado. Enquanto o barramento anódico continua bloqueado fazendo com que a resistência deve cair para os valores normais quando a cuba é alimentada após o *underfeed*.

Depois do término do estágio 2 de *overfeed*, começa o estágio 3. O barramento anódico é desbloqueado, podendo movimentar-se sob controle normal de resistência e sob a lógica de controle de ruído. A cuba é alimentada numa taxa especificada por uma duração de tempo especificada. No final do período especificado para o estágio 3 de *overfeed*, o controle de alimentação pode agir dando entrada ao novo *underfeed*.

2.3.4.2 – Slope

Através do *slope* o controle de alimentação pode tomar decisões com relação a que critério de *underfeed* (cuba normal, rica ou pobre) deve ser usado para cada tipo particular de cuba. O controle de alimentação do QLC atua através da mudança no *slope* de resistência causada pela mudança da concentração de alumina na cuba. Através da Figura 2.5 podemos verificar que quando a concentração de alumina aumenta para valores acima de 3,5%, o valor do *slope* diminui na cuba com sinal negativo, caracterizando uma cuba rica em alumina. E quando a alumina diminuir na cuba para valores menores que 2,5%, o *slope* aumenta, caracterizando uma cuba pobre em alumina.

⁶ A tabela de recuperação rápida de alimentação está em anexo.

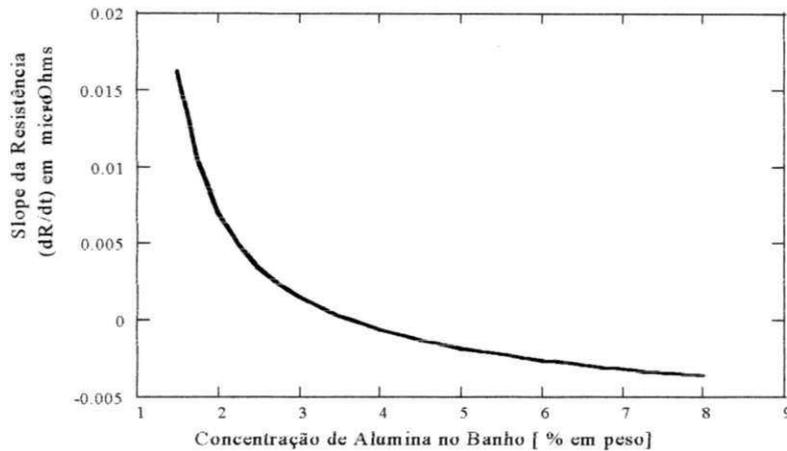


Figura 2.5 – Slope da Resistência da Cuba versus a Concentração de Alumina.

O *slope* é a inclinação ou tangente da curva resistência versus tempo que pode ser utilizado pelo computador de controle do QLC para correlacionar a possível concentração de alumina no banho.

O *slope* é calculado através da variação de resistência da cuba com relação ao tempo (2.17), e expressa em micro-ohms por segundo.

$$\text{SLOPE} = \frac{dR}{dt} = \left(\frac{dr}{dAl_2O_3} \times \frac{dAl_2O_3}{dt} \right) \quad (2.17)$$

2.3.2.3 – Principal Influência das Curvas Slope versus Concentração de Alumina.

Estudos verificaram que diferentes valores das propriedades do banho, tais como temperatura e *ratio*, não causam problemas para o uso do *slope* ou delta R para a conclusão do *underfeed*. Porém a DAC tem um grande impacto para conclusão de *underfeed* e para correlação *slope* versus alumina (Figura 2.6), pois DAC maior tem término de *underfeed* em concentração mais baixas, devendo assim manter um DAC

uniforme para alcançar concentração de alumina uniforme. Outra condição da cuba que pode ter efeito nas curvas é a camada de banho (Figura 2.7), já que o *slope* tende a aumentar rapidamente numa cuba com baixa camada de banho. Com menor quantidade de banho, a uma taxa de consumo de alumina fixa, resulta numa mudança maior na concentração em qualquer intervalo de tempo. Essa relação é somente mais uma razão para manter o nível de banho o mais constante possível.

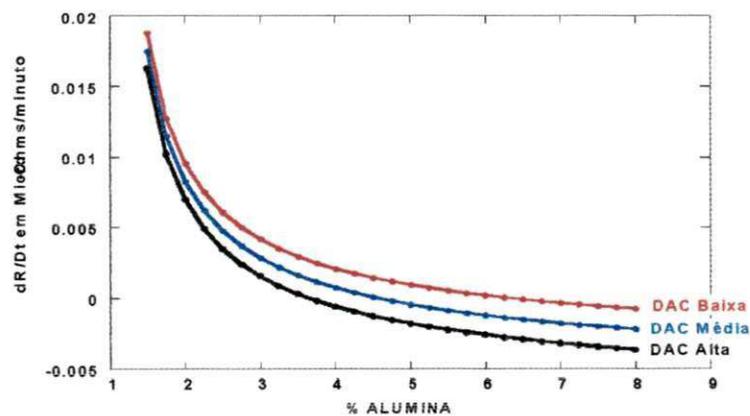


Figura 2.6 – Influência de DAC no Slope de Resistência vs Alumina

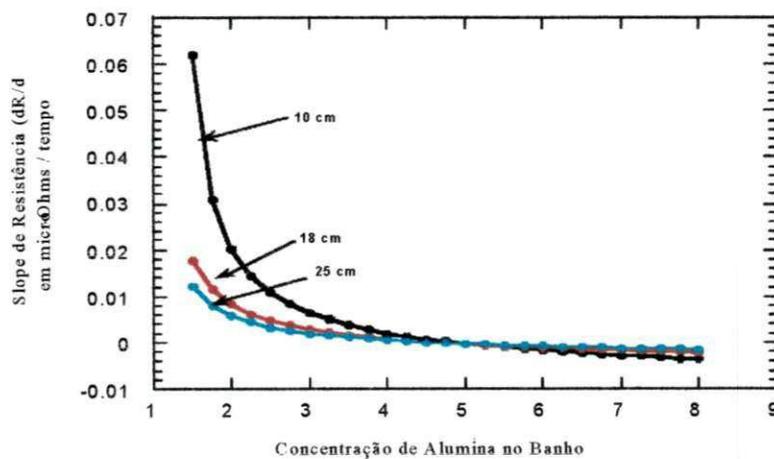


Figura 2.7 – Influência da camada de banho na curva *Slope* vs. Concentração de alumina

CAPITULO III

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3 1- Metodologia

A parte experimental foi desenvolvida na ALUMAR (Consórcio de Alumínio do Maranhão), entre o período de 27 de março a 20 de dezembro de 2000, conforme convênio firmado entre o Centro de Ciência e Tecnologia da UFPB e ALUMAR seguindo seus procedimentos padrões. Esta é uma empresa do grupo ALCOA - BILLITON, localizada na BR 135, Km 18 no Distrito Industrial da cidade de São Luís - MA. Durante o período da pesquisa foram realizadas mais de 800 análises de banho eletrolítico nas cubas da Alumar.

3.2 – Materiais Utilizados na Pesquisa

Para a realização deste estudo, foram utilizados os seguintes equipamentos para coleta das amostras e análises:

- ⇒ Amostrador de banho eletrolítico de aço inox;
- ⇒ Termômetro digital Fluke modelo 50S K/J da Fluke Corporation;
- ⇒ Lanças de aço inox com o termopar do tipo K, 14 AWG da Mitexacta;
- ⇒ Medidor de oxigênio da LECO Corporation, tipo RO – 416 DR;
- ⇒ Moinho contendo peneira de granulometria 100% menor que 60 mesh e aspirador de pó modelo Hidrovac A18 da Eletrolux;
- ⇒ Martelo e Recipiente de ferro para amostras de banho eletrolítico;
- ⇒ Computadores.
- ⇒ Cubas eletrolíticas, modelo AP680 da ALCOA com alimentadores do tipo *point-feed* e tecnologia de ânodo *prebaked*.
- ⇒ *Software* de controle de cuba (APIGI, QLC e *track*).

3.3 – MÉTODOS

3.3.1 – Amostragem de Banho Eletrolítico

A coleta de amostras de banho líquido consiste na retirada de uma quantidade de banho das cubas para que se possa determinar a concentração de alumina nas cubas, objetivando desta maneira verificar a eficiência do controle de alimentação, que é feita pelo computador através dos programas especiais de controle.

O procedimento para amostragem de banho eletrolítico nas cubas (Figura 3.1), com a finalidade de determinar a percentagem Al_2O_3 , eram realizada da seguinte maneira:

Inicialmente as cubas eram escolhidas utilizando um programa gráfico de computador chamado de APIGI (Figura 3.2). Este programa mostrava graficamente o comportamento das cubas com relação a ruído, resistência elétrica, efeito anódico, corrida de metal e troca de ânodo. Para realização das amostragens de banho nas cuba, elas não poderiam estar com problemas de instabilidade, segundo critérios:

1. Ruído alto;
2. Chave de status em AUTO nas últimas 4 horas;
3. Não ter ocorrido efeito anódico nas últimas 8 horas;
4. Não ter ocorrido troca de ânodos nas últimas 8 horas;
5. Pelo menos 40 minutos após o *track* e 10 minutos após o *underfeed*;
6. Idade das cubas superior a 30 dias;
7. Alimentação ligada.

Com os resultados obtidos no APIGI, então verificava na área, se as cubas atendiam aos seguintes pré-requisitos:

- A temperatura do banho eletrolítico deveria estar dentro da faixa normal (940 a 970°C);
- O nível de banho eletrolítico deveria estar dentro da faixa normal (15 a 20cm);
- Os alimentadores deverão estar com funcionamento normal (não podendo haver alimentadores entupidos, presos no banho e caído);
- O furo de corrida⁷ deverá estar previamente aberto e limpa antes da amostragem.

⁷ Local onde é retirado o metal produzido na cuba, bem como as amostras de banho e medição de temperatura.

Após a verificação pelo APIGI e das condições operacionais das cubas na área, se elas atenderem os pré-requisitos então pré-aqueciam as ferramentas (amostrador de banho que deveram está limpos, Figura 3.3), e coletavam-se as amostras de banho. Após as retiradas das amostras de banho esperava esfria-la. Em seguida colocava-se em sacos de papel previamente identificados e levava-se para moagem.

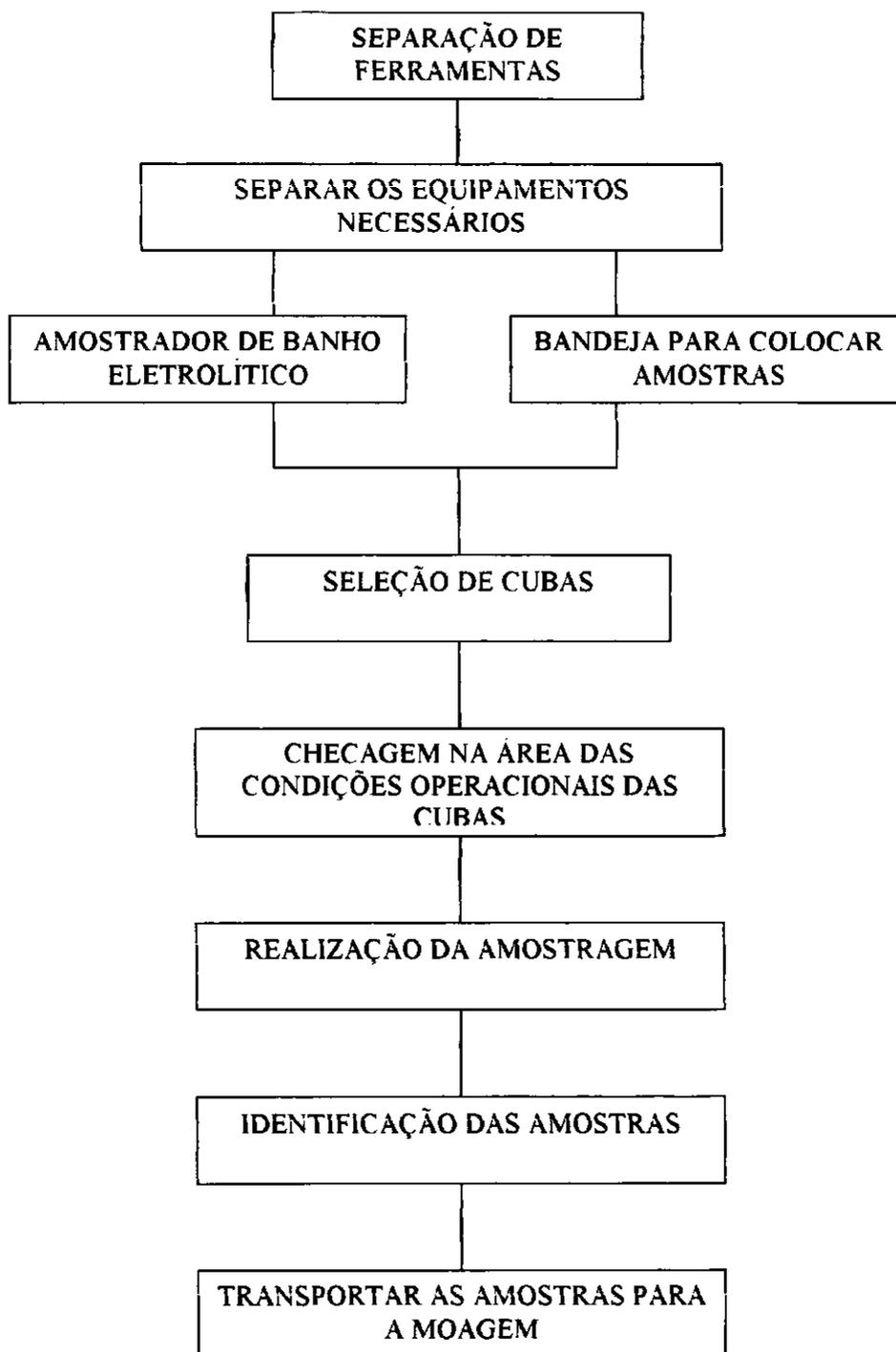


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento de amostragem de banho eletrolítico.

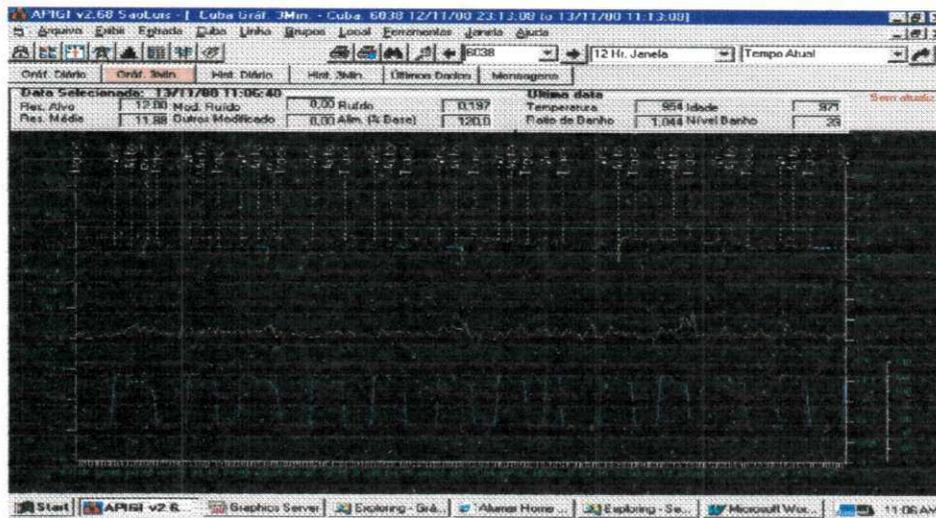


Figura 3.2: APIGI utilizado para verificação das condições operacionais das cubas.

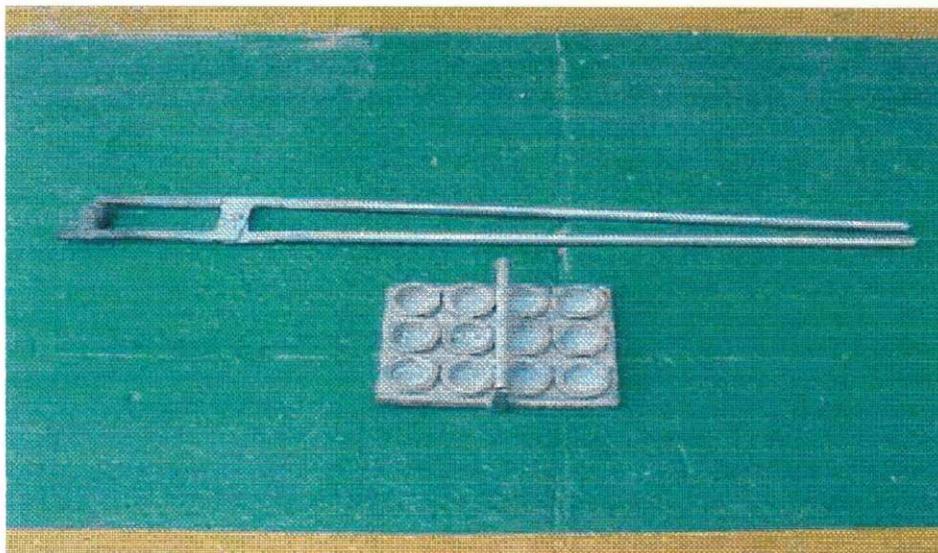


Figura 3.3 - Amostrador de banho eletrolítico e bandeja para colocação das amostras.

3.3.2 – Medições de Temperatura de Banho Eletrolítico

As medidas de temperatura do banho eletrolítico nas cubas eram feitas durante as amostragens de banho, e tinha como finalidade verificar a influência dos controles de alimentação (*track* e QLC) sobre a temperatura do banho eletrolítico, através da variação da concentração de alumina no mesmo.

Os procedimentos usados para medição da temperatura do banho eletrolítico das cubas na Alumar eram feitos da seguinte maneira (Figura 3.4):

- Antes da realização da medição da temperatura devia-se verificar se houve interrupção de carga ou se a linha está desligada, caso positivo a medição da temperatura deverá ser realizada após 60 minutos da normalização da corrente elétrica;
- Se houve algum efeito anódico recente ou a cuba esteja em EA, fazer a medição após 60 minutos da eliminação do mesmo;

Se as cubas atende a todos os pré-requisitos, então os materiais necessários para a realização das medições de temperatura eram previamente separados e aferidos (lança curva com o termopar e termômetro, Figura 3.5). Em seguida se encaminhava para frente da cuba, acionava-se a alavanca de exaustão, posicionando-a em máxima. Logo após, abria-se à porta frontal da cuba para colocação do termopar. Pré-aquecia a lança, posicionando o termopar corretamente na cuba, fazendo com que somente a ponta ficasse imersa, evitando-se que a lança fizesse contato com o banho. Também, tinha-se o cuidado para evitar que o termopar tocasse no ânodo. Então ligava se o termômetro e aguardava-se

a temperatura estabilizar-se no visor para fazer a leitura. O período para que a temperatura estabilizasse eram de 2 a 3 minutos.

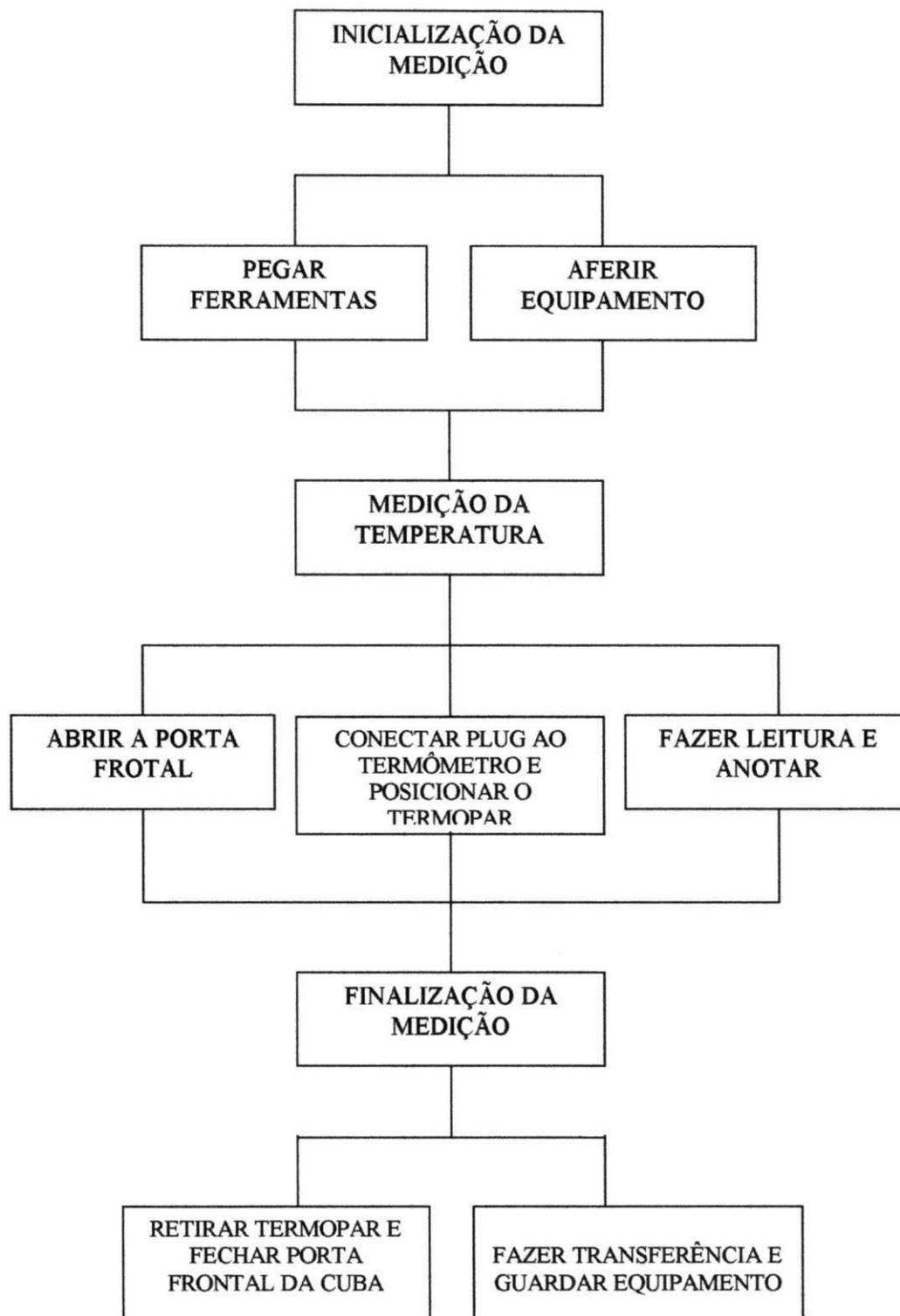


Figura 3.4 – Fluxograma da medição de temperatura do banho eletrolítico das cubas da Alumar.

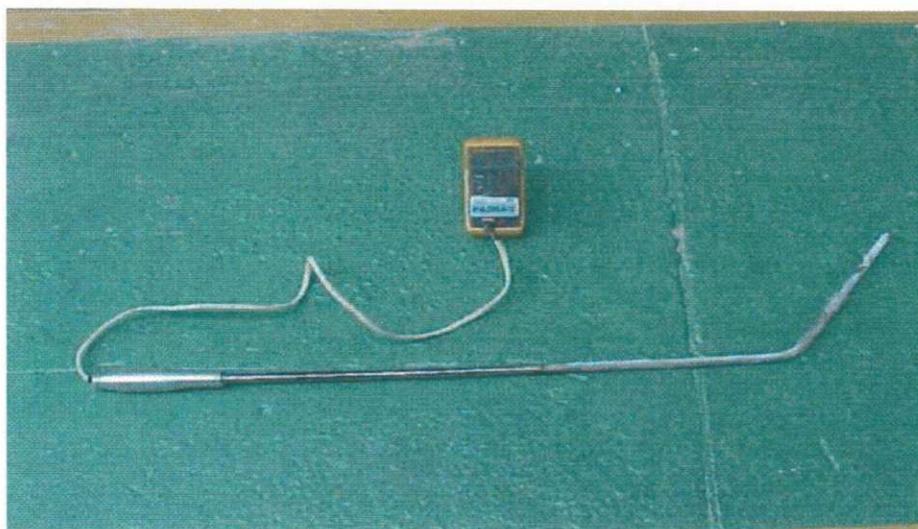


Figura 3.5 - Termômetro e lança com o termopar utilizado para medição da temperatura do banho.

3.3.3 – Moagem do Banho Eletrolítico

O procedimento operacional para moagem de amostras de banho eletrolítico, tinha como finalidade fornecer amostras de banho sólido moído com granulometria menor que 60 mesh, para que fosse usado no LECO na determinação da concentração do percentual de alumina no banho. Antes do início do procedimento é necessário observa alguns itens fundamentais para que se possa obter resultados confiáveis. Os principais itens são:

- A peneira interna do moinho deve estar em boas condições, observando-se o desgaste da malha;

- Toda a amostra deve ser previamente quebrada, com um martelo de aço inox para agilizar o processo de moagem;
- A limpeza do prato do moinho que recebe a amostra moída deve ser feita cuidadosamente para evitar contaminação da próxima amostra;
- A identificação dos envelopes que vão receber as amostras moídas deve ser feita de forma criteriosa para evitar possíveis erros.

Após a verificação dos itens citados acima, as amostras de banho eram inicialmente trituradas com ajuda de um martelo e depois colocada dentro de um duto, para moagem (Figura 3.6). Ao término, abria-se a tampa do moinho soltando os parafusos. Retirava-se a peneira para limpeza, a seguir removia-se o prato contendo o banho moído e despejava-se o material dentro de um envelope previamente identificado. A Figura 3.7 mostra o fluxograma completo do procedimento.

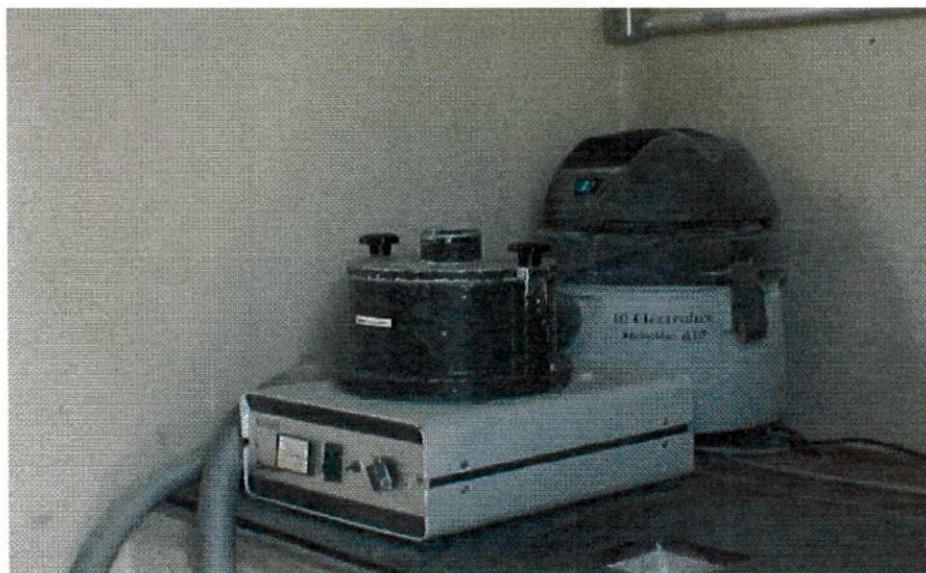


Figura 3.6 - Moinho e aspirador de pó utilizado para moagem de banho eletrolítico e limpeza do moinho.

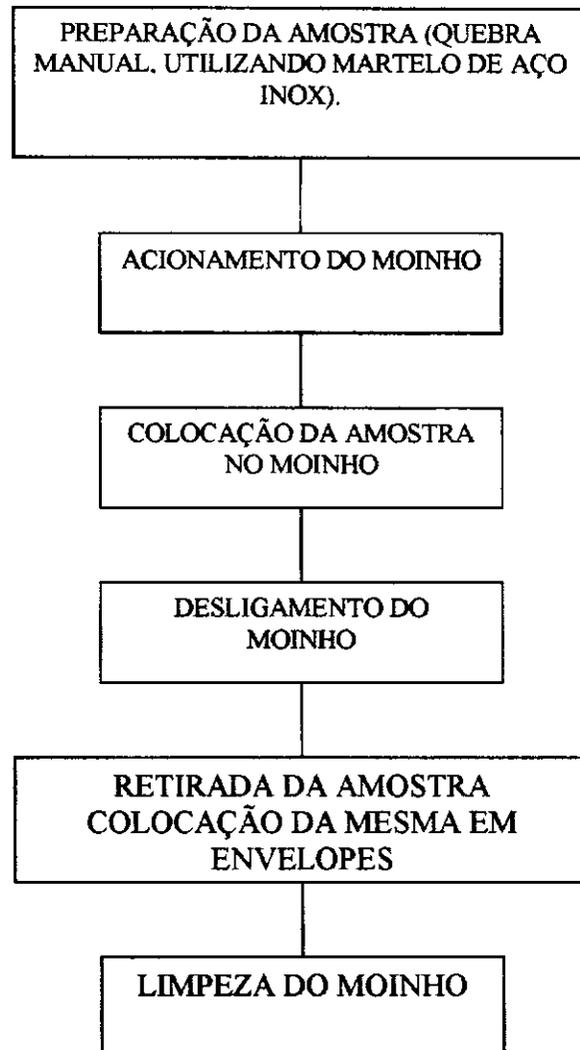


Figura 3.7 – Fluxograma da metodologia de moagem de amostras de banho eletrolítico.

3.3.4 – Análise do Percentual de Alumina no Leco

A determinação da concentração de alumina é feita pelo teor de oxigênio contido no banho, uma vez que o único composto do banho que contém oxigênio é a alumina. Para isso é utilizado um analisador de oxigênio da LECO CORPORATION, tipo RO-416DR. A análise utilizando este equipamento (Figura 3.8) era feita da seguinte maneira: ligava-se o LECO 30 minutos antes do início das análises para que ocorresse um pré-aquecimento. Em seguida realizava-se a troca do filtro de *Alundum* e fazia-se a limpeza do cátodo. Após o término da limpeza realizava-se a padronização do equipamento, utilizando-se uma amostra padrão com concentração entorno de 4,39% de Alumina. Para a realização das análises a calibração do equipamento deveria estar dentro da faixa especificada (4,23 a 4,56% de alumina).

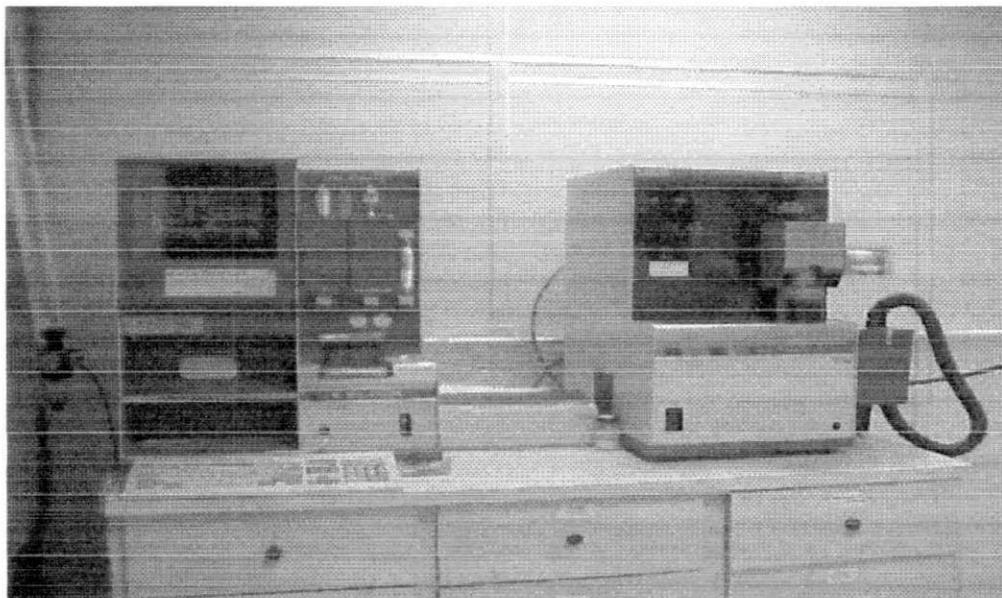


Figura 3.8 - Analisador de oxigênio para determinação do teor de alumina no banho eletrolítico - LECO.

Após a padronização as análises eram realizadas inicialmente, pegando-se um pouco da amostra de banho previamente moído. Pesava-se de 30 a 40mg em uma

cápsula de estanho, que depois era fechada e colocada dentro de um cesto de níquel para posteriormente ser levada ao forno do LECO. No forno (EF400), a amostra era primeiramente colocada na porta amostra. A seguir, os eletrodos do forno eram abertos para limpeza e colocação de um novo cadinho de grafite. Logo após o forno se fechava automaticamente e iniciava-se o processo de análise. A câmara do forno era preenchida com gás inerte (argônio), em seguida o cadinho sozinho era submetido a altas temperaturas durante um determinado tempo (*out gas*), que tem por objetivo eliminar qualquer vestígio de oxigênio antes do início da análise. Terminada a fase de *out gas*, a amostra passava automaticamente para dentro do cadinho, e então, ambos eram submetidos a altas temperaturas onde ocorria a reação do oxigênio da alumina com o carbono do cadinho formado-se CO e CO₂. estes gases são medidos através de um detector infravermelho. O teor de alumina no banho é calculado através da quantidade de oxigênio contido nestes gases. A Figura 3.9 mostra o fluxograma de todo o procedimento de análise da percentagem de alumina no LECO.



Figura 3.9 – Fluxograma dos procedimentos para análise do teor de alumina no LECO.

3.4 - Procedimento Experimental

As cubas (Figura 3.10) utilizadas para realização dos testes experimentais foram escolhidas aleatoriamente. Foram tomados os seguintes cuidados:

- Na cuba utilizada no teste, não poderá ocorrer troca de ânodos e corrida de metal, pelo menos 4 horas antes da amostragem;
- A cuba não poderá ter ocorrido efeito anódico 3 horas antes do período de amostragem;
- A cuba não poderá ter menos de 30 dias de vida (cubas novas). Pois adição de carbonato de sódio em cubas novas pode interferir na quantidade de oxigênio presente na amostra.

As amostras de banho eram coletadas durante duas horas, tanto no sistema de controle de alimentação *track* como no QLC. A frequência de coleta das amostras de banho eram de 5 em 5 minutos durante o período em que a alimentação ficava desligada no *track* e reduzida no QLC. Após o término desta fase elas passaram a ser retiradas das cubas de 10 em 10 minutos.

Simultaneamente a coleta das amostras, media-se a temperatura do banho, com a finalidade de verificar a influência que a variação na concentração de alumina no banho provocava na temperatura da cuba.

As amostras coletadas eram colocadas em recipientes apropriados, e depois transportadas para serem realizadas as análises do teor de alumina em %massa. Antes das análises as amostras eram moídas com granulometria menor que 60mesh, deixando apropriada para análise do teor de alumina no LECO. Utilizou-se de 30 a 40mg da amostra moída para análise do teor de alumina.

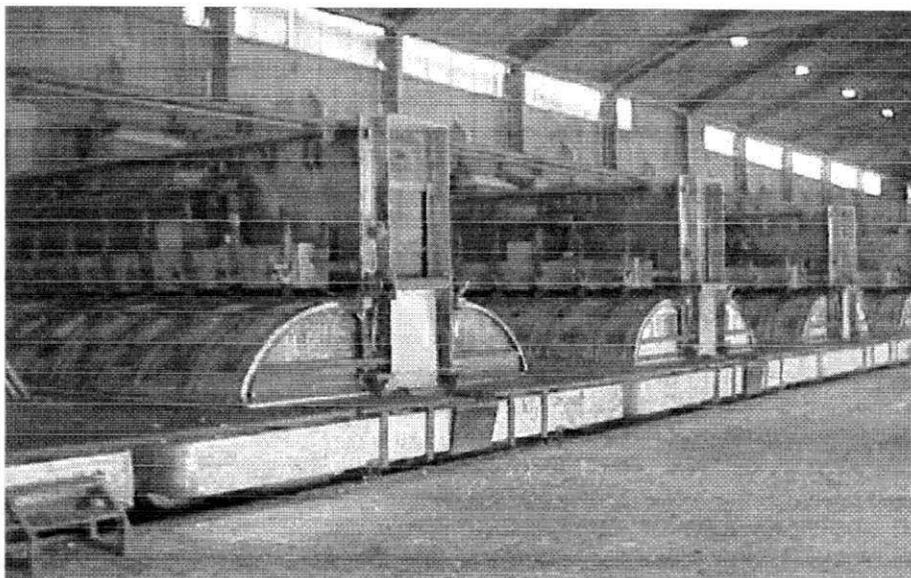


Figura 3.10 - Cubas eletrolíticas do tipo *prebake* da Alumar, utilizada durante a pesquisa.

CAPITULO IV

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - SISTEMA DE CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO TRACK.

A tabela 4.1 mostra respectivamente, os dados das análises da $\%Al_2O_3$ antes do início de cada *track*, final do *track*, no final do *track* obtida por regressão linear (Figura 4.1), com o coeficiente de correlação maior que 95% (equação 4.1), e o $\%Al_2O_3$ no final da recuperação de alumina no banho eletrolítico utilizando as cubas com o controle de alimentação *track*. A Figura 4.1 foi construída com o objetivo de obter o valor real da concentração de alumina no final do *track*, já que raramente a amostra retirada do banho eletrolítico durante o teste combinava com o final do *track*.

Podemos verificar através da tabela 4.1 que a concentração de alumina no início dos testes variavam de cuba para cuba, sendo que na média as cubas do sistema de *track* trabalham com uma concentração de alumina de 3,0% no banho eletrolítico, e quando a alimentação era desligada pelo controle de alimentação do *track* ela reduzia em média para próximo de 2,0%, isto era causado pela eletrólise da alumina já dissolvida no banho eletrolítico, retornando para 2,84% após o término do *track*, ou seja, durante a recuperação. A Figura 4.2 mostra o comportamento da concentração de alumina na cuba de controle de alimentação *track*.

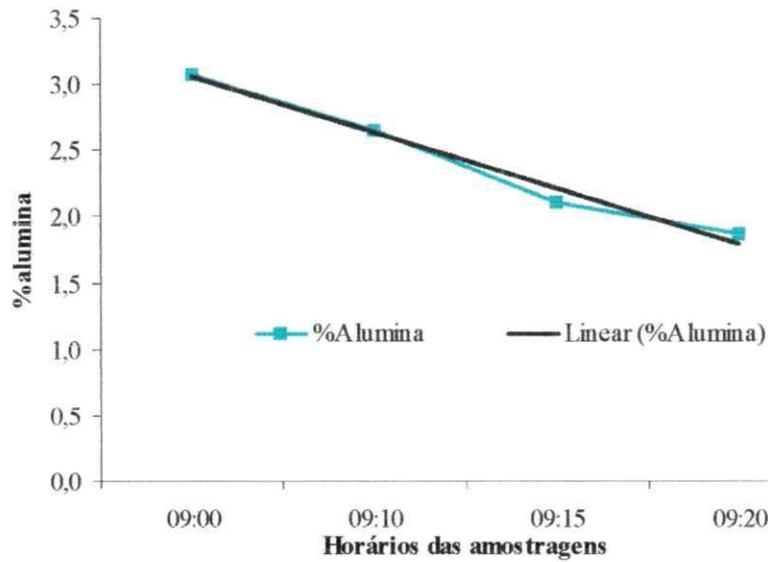


Figura 4.1 – Gráfico usado para obter os valores da %alumina no final do *track* por regressão linear, para o sistema de controle de alimentação *track*.

$$Y = - 0,4196X + 3,4755 \quad (4.1)$$

Tabela 4.1- Dados da análise da percentagem de alumina das cubas do sistema de controle de alimentação *track*.

Cubas	%Al₂O₃ inicial	%Al₂O₃ final do track	%Al₂O₃[*] final do track	%Al₂O₃ final da recuperação
2015	2,87	1,99	1,95	2,61
2028	2,56	1,9	1,84	2,64
2074	3,08	1,91	1,93	3,19
3006	2,4	1,38	1,56	2,31
3010	2,81	1,91	1,77	2,93
3026	4,27	2,69	2,69	3,68
3073	2,71	1,46	1,36	2,39
3085	3,09	2,49	2,49	3,5
4015	2,87	1,71	1,55	2,82
4029	1,81	1,2	1,23	1,73
4051	2,93	2,11	1,97	2,75
5007	2,84	2,23	2,24	2,83
5015	2,47	1,72	1,84	1,99
5020	3,18	2,24	2,3	3,02
5024	4,24	2,62	2,67	3,44
5026	2,06	1,8	1,85	2,05
5029	3,13	1,82	1,76	2,6
5032	3,38	1,96	1,95	2,94
5034	4,22	3,14	3,05	3,79
5040	2,8	2,07	2,03	2,79
5039	3,87	2,58	2,47	3,65
Média	3,03	2,04	2,02	2,84
Desvio Padrão	0,669	0,469	0,459	0,568

* - Calculado através de regressão linear.

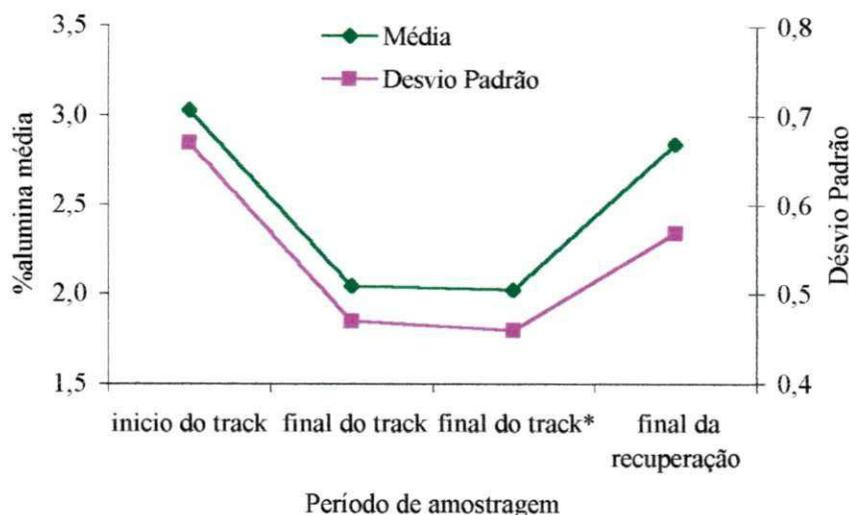


Figura 4.2 – Comportamento da %alumina durante cada ciclo de *track*.

Na Figura 4.3 estão contidos os testes realizados no sistema de controle de alimentação *track* em cubas com concentração de alumina diferentes no início do *track*. Ela apresenta o valor da concentração de alumina no início da amostragem, a concentração de alumina no final do *track* quando a alimentação está desligada, a concentração de alumina no final do *track* obtida por regressão linear e a concentração de alumina no final da recuperação.

Através da Figura 4.3 podemos verificar que as cubas com início do *track* próximo de 4% de alumina no banho eletrolítico, acabaram o *track* com concentração de alumina maior que 2,5%. Estas cubas acabaram o período de recuperação com uma concentração de alumina próximo de 4%, desta forma o *track* não teve uma boa eficiência para estas cubas, sendo propensas a gerarem lama. Já as cubas que iniciaram o *track* com uma concentração de alumina menor que 2,5%, acabaram o *track* com um %Al₂O₃ menor que 1,9%. Estas cubas acabaram a recuperação com uma concentração de alumina próximo de 2,6%, deixando as cubas pobres em alumina e com grande tendência de ocorrência de efeito anódico. O *track* só foi eficiente para as cubas que iniciaram o *track* com concentração de alumina próxima de 3% e que acabaram o *track* com concentração de alumina maior que 2%, retornando a concentração de alumina no final da recuperação para próximo de 3% no banho eletrolítico.

* Percentagem de alumina obtida através de regressão linear.

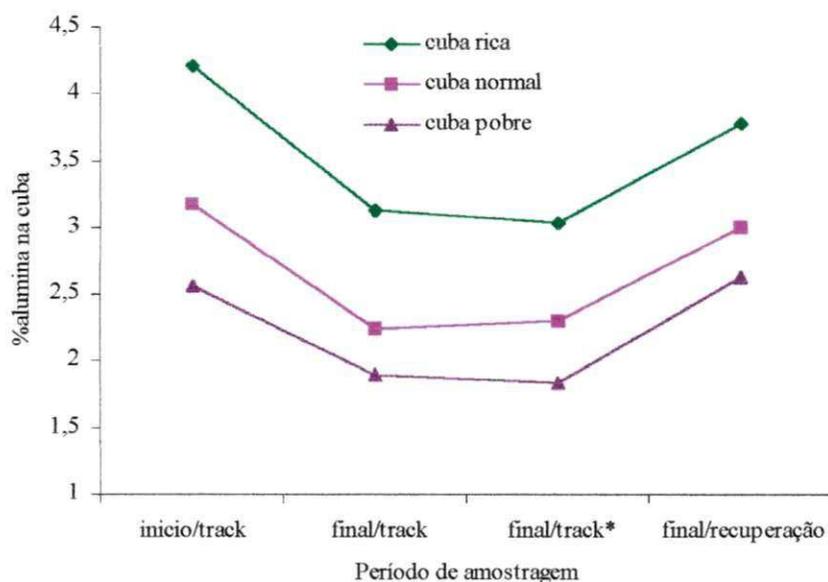


Figura 4.3 – Comportamento do *track* para cubas com diferentes concentrações de alumina no início do ciclo de *track*.

Na tabela 4.2, é mostrada a influência do controle de alimentação *track* na temperatura da cuba. Está contida na tabela a temperatura antes do início do *track*, no final do *track* e a do final da recuperação da alumina no banho eletrolítico.

Podemos verificar através da tabela 4.2 e da Figura 4.4 que durante cada *track* a temperatura do banho eletrolítico sofria alterações quando a alimentação da cuba era desligada, geralmente aumentava 5°C devido não ocorrer dissolução da alumina no banho, havendo apenas o consumo da alumina que já estava dissolvida no banho. Variação muito brusca da temperatura pode gerar um desequilíbrio térmico na cuba e perda de eficiência do processo. A Figura 4.5 mostra este comportamento do *track* com relação à %Al₂O₃ e a temperatura no banho eletrolítico dentro das cubas. Quando a alimentação era cortada, a temperatura do banho geralmente aumentava com a diminuição da concentração da alumina, conseqüentemente quando retornava a alimentação, normalmente a temperatura abaixava com o aumento da concentração da alumina no banho. O aumento na temperatura das cubas e a diminuição durante os *track* variavam de cuba para cuba.

* Percentagem de alumina obtida por regressão linear.

Tabela 4.2- Dados da análise da temperatura das cubas amostradas no sistema de controle de alimentação do *track*.

Cubas	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final do <i>track</i> (°C)	Temperatura no final da recuperação (°C)
2015	980	987	983
2028	981	986	984
2074	969	977	972
3006	987	993	988
3010	942	947	943
3026	974	980	976
3073	985	993	988
3085	961	963	959
4015	985	992	987
4029	982	983	981
4051	961	968	966
5007	975	978	975
5015	-	-	-
5020	981	987	983
5024	985	987	982
5026	973	977	975
5029	-	-	-
5032	-	-	-
5034	-	-	-
5040	-	-	-
5039	-	-	-
Média	975	980	976
Desvio Padrão	12,279	12,586	12,328

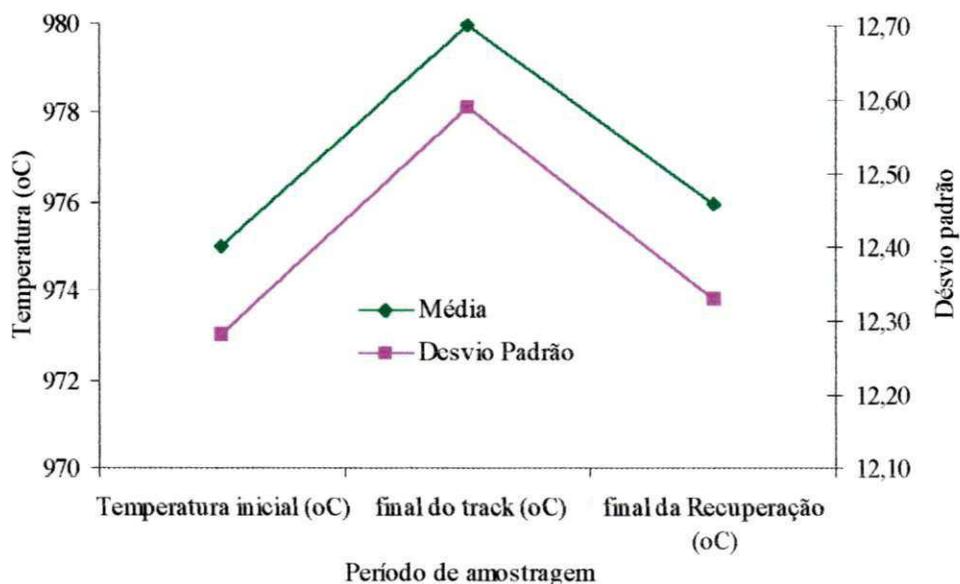


Figura 4.4 – Comportamento da temperatura do banho eletrolítico durante cada ciclo de *track*.

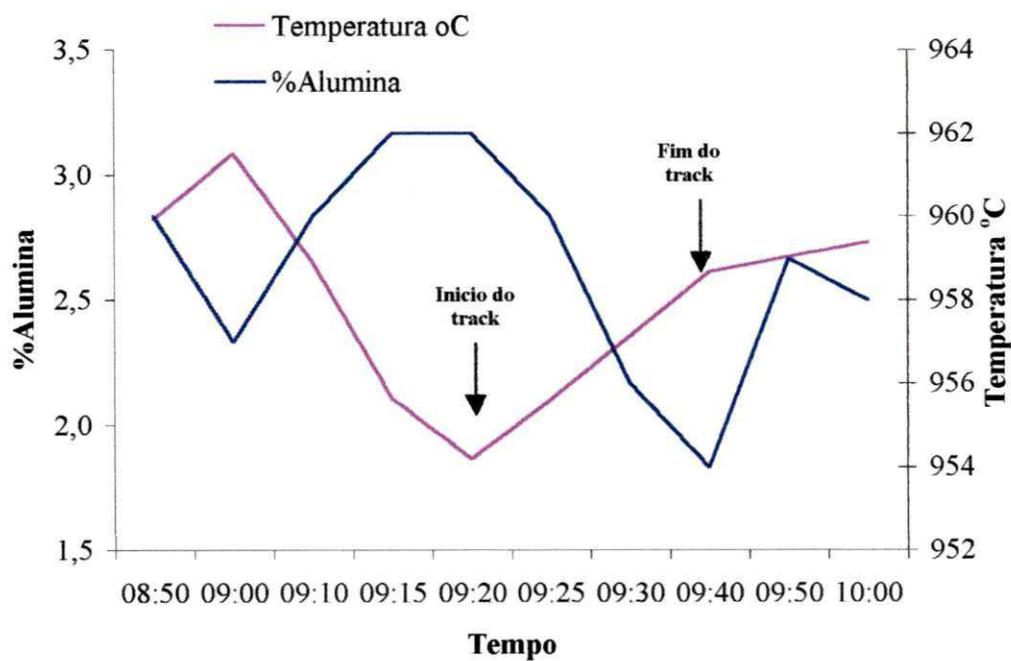


Figura 4.5 – Comportamento da %alumina e da temperatura (°C) durante o *track* e no período de recuperação na cuba 3067.

Na tabela 4.3, está contido o tempo de duração de cada *track* nas cubas da Alumar, o consumo de alumina e o aumento de temperatura das cubas por minuto durante cada ciclo de *track*. O tempo de duração de cada *track* depende diretamente da concentração inicial da alumina dentro da cuba bem como da solubilidade do banho.

Na Alumar cada *track* tinha em média uma duração de 25 minutos. Quando iniciava o *track* nas cubas da Alumar ocorria o consumo da alumina contida no banho eletrolítico, este consumo era de 0,040% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{min}^{-1}$. Enquanto a alumina era consumida no banho eletrolítico a temperatura da cuba aumentava em média de 0,210 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 4.3- Análises do tempo de duração dos *track*, consumo de alumina e aumento de temperatura para o sistema de controle de alimentação do *track*.

Cubas	Duração do <i>track</i> (min)	Consumo $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{min}$	Aumento $^\circ\text{C} / \text{min}$
2015	21	0,04381	0,333
2028	21	0,03428	0,238
2074	39	0,02948	0,205
3006	28	0,03000	0,214
3010	16	0,06500	0,313
3026	34	0,04647	0,176
3073	38	0,03553	0,211
3085	15	0,04000	0,133
4015	34	0,03882	0,206
4029	15	0,03867	0,067
4051	24	0,04000	0,292
5007	15	0,04000	0,200
5015	18	0,03500	-
5020	25	0,03520	0,240
5024	34	0,04617	0,058
5026	15	0,01400	0,267
5029	19	0,07210	-
5032	36	0,03972	-
5034	34	0,03441	-
5040	16	0,04813	-
5039	37	0,03784	-
Média	25,43	0,040	0,210
Desvio Padrão	9,053	0,012	0,079

O efeito anódico é um fato indesejável nas fábricas de reduções de alumina, já que ele provoca grandes distúrbios no balanço térmico das cubas, bem como, geração de gases que prejudicam diretamente ao meio ambiente. A tabela 4.4 contém os resultados dos testes para determinar em que concentração de alumina no banho eletrolítico ocorre o efeito anódico para as cubas do sistema de controle de alimentação *track*. Ela contém os valores da percentagem de alumina no início do teste, o percentual de alumina onde ocorreu o efeito anódico, o tempo em que a alimentação ficou desligada até ocorre o efeito anódico e o consumo de alumina no banho eletrolítico. Este teste consistiu em desligar a alimentação até a ocorrência do efeito anódico.

O efeito anódico acontecia geralmente nas cubas de *track*, quando o %Al₂O₃ ficava abaixo de 1,58% no banho eletrolítico. O tempo de alimentação desligada para que ocorra o efeito anódico dependia diretamente da concentração inicial da alumina na cuba, como também de outros fatores, como temperatura e *ratio*. Nos testes realizados o %Al₂O₃ no início dos testes era em média de 3,64% com um consumo médio de alumina de 0,050%Al₂O₃.min⁻¹, sendo desta maneira necessário um tempo de aproximadamente 42 minutos para que ocorra o efeito anódico. Geralmente este era provocado principalmente por falha no sistema de alimentação, e/ou pelos alimentadores entupidos, que após o término do *track* não conseguia repor a quantidade de alumina necessária dentro do banho eletrolítico.

Tabela 4.4- Teste do %Al₂O₃ que ocorre efeito anódico no sistema de controle de alimentação do *track*.

Cubas	%Al ₂ O ₃ Inicial	%Al ₂ O ₃ Efeito Anódico	Tempo de alimentação desligada (min.)	Consumo %Al ₂ O ₃ /min.
2007	4,39	1,66	60	0,046
1009	4,77	1,50	68	0,048
1007	3,74	1,61	40	0,053
2013	4,32	1,55	67	0,041
2016	2,48	1,36	28	0,040
2009	3,98	1,72	33	0,068
2002	3,42	1,47	37	0,053
1012	3,15	1,40	27	0,065
1010	3,39	1,92	32	0,046
2004	2,73	1,59	30	0,038
Média	3,64	1,58	42,2	0,050
Desvio Padrão	0,74	0,16	16,33	0,010

4.2 – SISTEMA DE CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO DO QLC

O controle de alimentação do QLC foi projetado para trabalhar na cuba com um maior número de interações entre *underfeed* e *overfeed* sem desligar a alimentação de alumina na cuba apenas reduzindo-a, desta maneira possibilitando que a cuba trabalhe com uma concentração de alumina menor possível no banho eletrolítico, melhorando o desempenho operacional e a eficiência do processo.

Os dados do comportamento da percentagem de alumina no banho eletrolítico utilizando o programa de controle QLC são mostrados na tabela 4.5. Nela está contido o valor inicial da percentagem de alumina antes do início da fase de *underfeed*, do final do *underfeed* e os valores obtidos através de regressão linear (Figura 4.6) com coeficiente de correlação maior que 95,45% (equação 4.2), e o percentual de alumina na fase final da recuperação de alumina no banho eletrolítico. A Figura 4.6 foi construída com os dados da %alumina obtida através da análise no LECO, tendo como finalidade obter o valor real da concentração de alumina no final do *underfeed*, já que amostra raramente era retirada no mesmo tempo em que terminava o *underfeed*.

Pode-se verificar através da tabela 4.5 e pela Figura 4.7, que o sistema do controle de alimentação do QLC trabalha com uma concentração de alumina no banho eletrolítico na média de 2,41%, sendo menor do que a concentração inicial do *track*. No início do *underfeed* a alimentação de alumina nas cubas eram reduzidas pela metade, provocando assim a diminuição da concentração de alumina no banho eletrolítico para próximo de 1,96%, que através de regressão linear este valor chegava próximo de 1,77%. Após o período de *underfeed*, a concentração de alumina era recuperada durante o *overfeed* estágio 1 para um %Al₂O₃ no banho de 2,49%, evitando com isso a ocorrência de efeito anódico, devido à falta de alumina necessária para eletrólise.

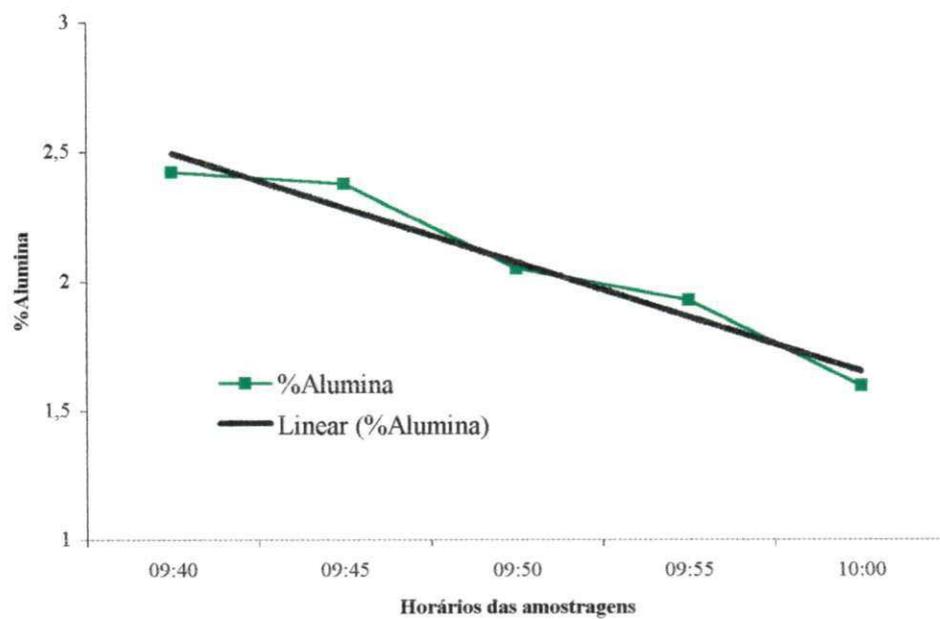


Figura 4.6 – Gráfico usado para obter os valores da %alumina no final do *underfeed* por regressão linear, para o sistema de QLC.

$$Y = -0,21101X + 2,7057 \quad (4.2)$$

Tabela 4.5- Dados da análise da percentagem de alumina das cubas do sistema de controle de alimentação do QLC.

Cubas	%Al₂O₃ inicial do <i>underfeed</i>	%Al₂O₃ final do <i>underfeed</i>	%Al₂O₃* final do <i>underfeed</i>	%Al₂O₃/ final do <i>overfeed</i> est. 1
1004	2,33	1,51	1,31	1,74
1006	1,81	1,42	1,27	2,16
5006	2,51	2,96	1,89	2,26
6013	2,03	1,82	1,78	2,75
1004	1,80	1,49	1,28	1,78
1005	2,45	2,17	2,02	2,47
1005**	2,65	2,11	1,99	2,28
1010	2,03	1,61	1,57	2,19
1010**	2,23	1,70	1,33	2,02
5007	2,67	2,21	2,04	2,75
6009	2,75	2,44	2,26	3,13
6009**	2,99	2,39	2,31	2,90
6008	2,21	1,47	1,50	2,34
6008	2,42	1,59	1,57	2,22
6008**	1,99	1,73	1,60	-
6013	2,17	1,70	1,75	2,13
6017	4,21	3,35	3,13	3,91
6037	3,80	3,24	2,89	3,58
6037**	3,74	3,25	2,28	3,88
1005	2,27	1,89	1,75	2,29
1006	2,28	1,63	1,28	2,39
1006	1,99	1,64	1,61	2,19
1006**	1,71	1,29	1,27	1,75
1006**	1,75	1,49	1,39	-
5006	2,28	1,89	1,84	2,38
5007	1,96	1,63	1,56	2,49
5007**	2,57	2,15	1,66	-
6036	2,07	1,70	1,64	2,34
6036	2,51	1,62	1,63	2,34
6036**	2,24	1,77	1,70	-
Media	2,41	1,96	1,77	2,49
Desvio Padrão	0,599	0,571	0,452	0,580

* - Calculado através de regressão linear.

** - Cubas que foram amostrada duas ou mais vezes

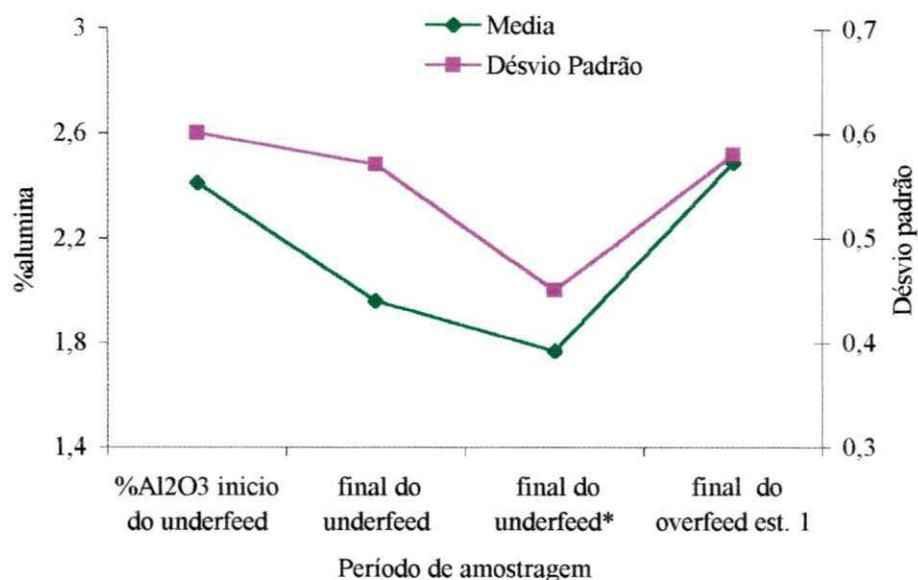


Figura 4.7 – Comportamento da %alumina durante o período de *underfeed* e da recuperação no estágio de *overfeed* est. 1, para o sistema de controle de alimentação do QLC.

Foram realizados alguns testes em cubas que eram controladas pelo sistema de alimentação do QLC com concentrações de alumina diferentes no início do *underfeed* para determinar a eficiência do sistema. A Figura 4.8 apresenta o valor da concentração de alumina no início da amostragem, no final do *underfeed*, e a do final do *underfeed* obtida por regressão linear e a concentração de alumina no final da recuperação (*overfeed* estágio 1).

Através da Figura 4.8 podemos verificar que as cubas com início de *underfeed* com concentração de alumina próximo de 3,8% no banho eletrolítico, acabaram o *underfeed* com concentração de alumina maior que 2,8%. Estas cubas acabaram o período de recuperação com uma concentração de alumina próximo de 3,58%, desta forma o *underfeed* não teve uma boa eficiência. Deixando-as rica em alumina e propensa a gerarem lama. Já as cubas que iniciaram o *underfeed* com uma concentração de alumina menor que 2,6%, acabaram o *underfeed* com um %Al₂O₃ menor que 1,6%. Estas acabaram a

* Percentagem de alumina obtida por regressão linear

recuperação com uma concentração de alumina próximo de 2,34%, deixando-as pobres em alumina e com grande tendência de ocorrência de efeito anódico. O *underfeed* só foi eficiente para as cubas que iniciaram com concentração de alumina próxima de 2,7%, e que acabaram o *underfeed* com concentração de alumina maior que 2%, retornando a concentração de alumina no final da recuperação para próximo de 2,7% no banho eletrolítico.

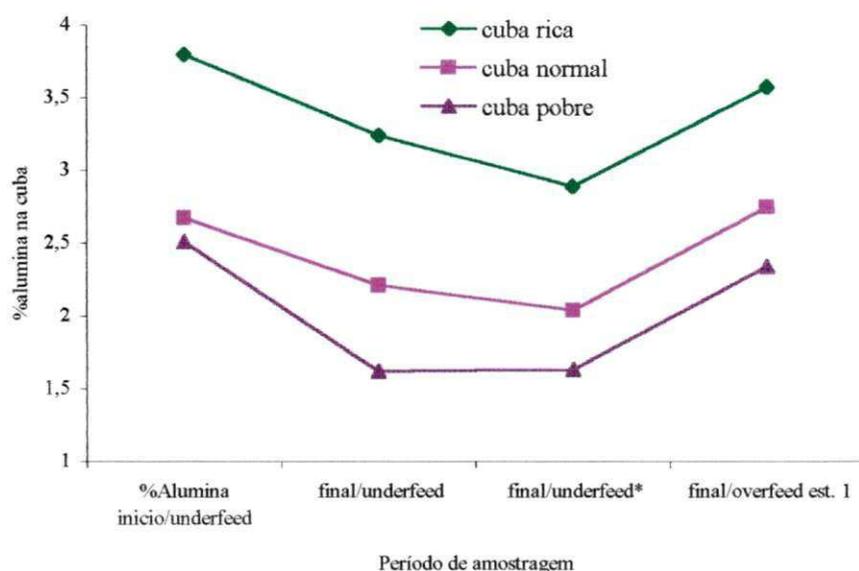


Figura 4.8 – Comportamento do *underfeed* para cubas com diferentes concentrações de alumina no início do ciclo de *underfeed/overfeed*.

Como no programa de *track*, a temperatura é de fundamental importância também no sistema de controle do QLC. A tabela 4.6 mostra os valores iniciais da temperatura em °C, antes do início do *underfeed*, bem como a temperatura no final do *underfeed* e no início da recuperação, na fase de *overfeed* estágio 1.

Através da tabela 4.6 e da Figura 4.9, verificou-se que a temperatura do banho no sistema de controle de alimentação do QLC era na média de 955°C. Porém durante o período de *underfeed* a temperatura do banho aumentava consideravelmente, entorno de 3°C, e depois diminuía cerca de 2°C no final da fase de *overfeed* estágio 1.

* Percentagem de alumina obtida por regressão linear.

quando a cuba era alimentada rapidamente. Esta variação na temperatura poderá gerar grandes distúrbios no balanço térmico, diminuindo consideravelmente a eficiência do processo. Podemos verificar que no sistema de controle de alimentação do QLC, as variações nas temperaturas das cubas são menores do que no sistema de controle de alimentação *track*, isto é ocasionado pelo melhor controle da concentração de alumina nas cubas e por trabalhar com uma variação na concentração de alumina menor no banho.

Tabela 4.6- Dados da análise da temperatura das cubas mostradas no sistema de controle de alimentação do QLC.

Cubas	Temperatura/ início do <i>underfeed</i> (°C)	Temperatura/ final do <i>underfeed</i> (°C)	Temperatura/ final do <i>overfeed</i> estágio 1(°C)
1004	971	974	972
1006	954	956	951
5006	960	963	960
6013	957	960	957
1004	972	974	969
1005	962	966	961
1005*	952	954	948
1010	959	962	960
1010*	960	962	959
5007	942	947	939
6009	956	959	-
6009*	957	962	961
6008	950	952	-
6008	950	951	951
6008*	949	952	-
6013	956	959	957
6017	963	968	964
6037	970	973	972
6037*	971	973	970
1005	959	960	957
1006	944	947	944
1006	943	947	945
1006*	955	959	957
1006*	952	956	-
5006	959	963	959
5007	945	949	940
5007*	943	946	-
6036	945	948	945
6036	944	946	945
6036*	944	947	-
Média	955	958	956
Desvio Padrão	9,04	8,97	9,80

* - Cuba que foram amostradas mais de uma vez.

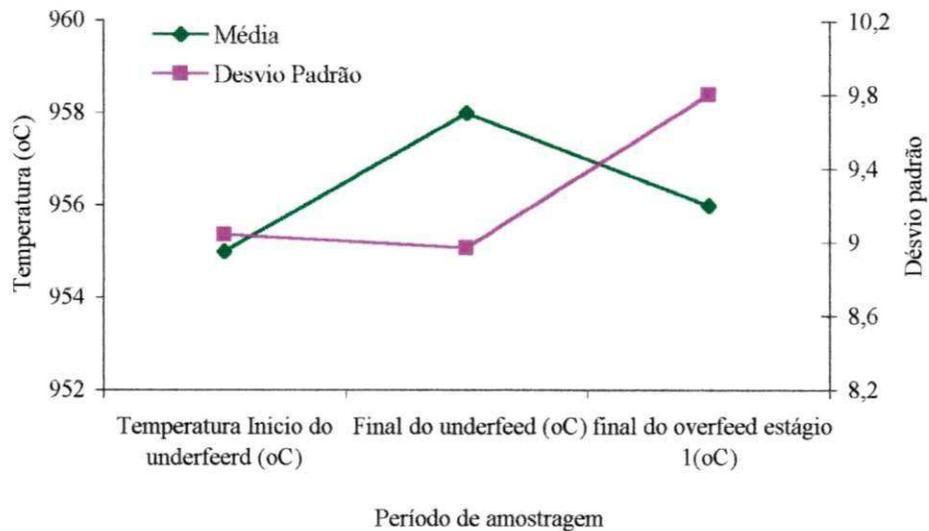


Figura 4.9 – Comportamento da temperatura durante o período de *underfeed* e da recuperação no estágio de *overfeed* est. 1, para o sistema de controle de alimentação do QLC.

A Figura 4.10 mostra o comportamento do ciclo de *underfeed* e *overfeed* no controle de alimentação do QLC com relação à concentração de alumina e a temperatura. Podemos verificar que o comportamento do sistema de controle do QLC é igual ao do controle *track*. Quando a alimentação de alumina era reduzida, a temperatura do banho geralmente aumentava com a diminuição da concentração da alumina, conseqüentemente quando retornava a alimentação, normalmente a temperatura abaixava com o aumento da concentração da alumina no banho. O aumento na temperatura das cubas e a diminuição durante os ciclos de *underfeed/overfeed*, variavam de cuba para cuba.

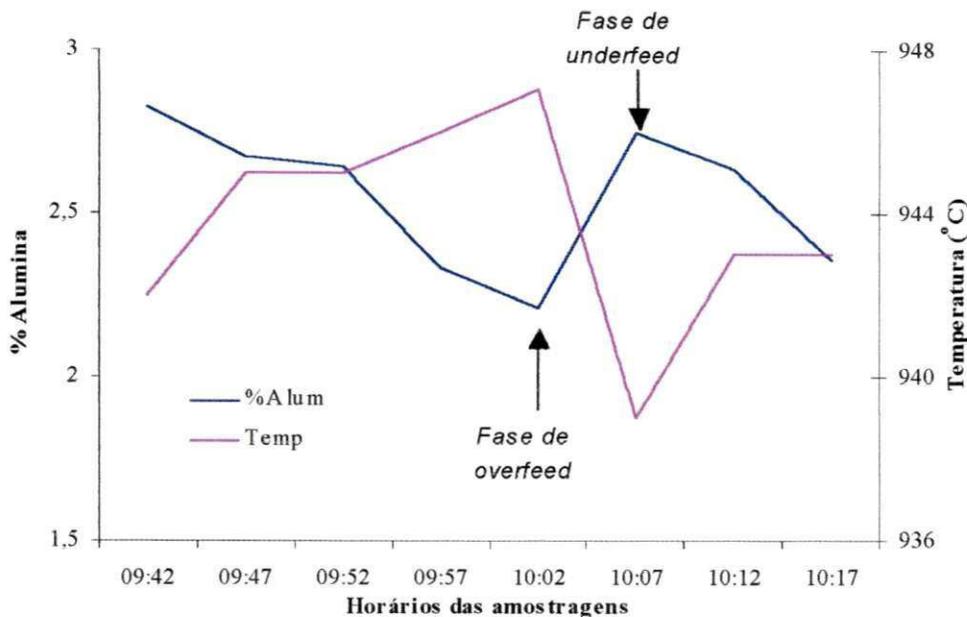


Figura 4.10 – Comportamento da %alumina e da temperatura (°C) durante o período de *underfeed* e do *overfeed* da cuba 5007.

No QLC, a alimentação de alumina nas cubas não é cortada durante o *underfeed*, apenas ocorre uma redução na sua taxa nominal de alimentação. Na tabela 4.7 estão contidos o tempo de duração de cada *underfeed*, o consumo em percentual de alumina durante cada minuto de *underfeed*, como também o acréscimo da temperatura.

No sistema de controle de alimentação do QLC a duração do *underfeed* era em média de 20 minutos, com uma diminuição de alumina de $0,030\%Al_2O_3 \cdot \text{min}^{-1}$. A redução da concentração de alumina observada no sistema de controle do QLC é menor do que o sistema de *track*, devido no sistema de controle do QLC as cubas continuarem sendo alimentada.

A tabela 4.8 contém os valores da $\%Al_2O_3$ inicial, $\%Al_2O_3$ onde ocorreu o efeito anódico, o tempo de alimentação desligada em minutos e o consumo do $\%Al_2O_3$ por minutos, durante os testes realizados utilizando-se o sistema de controle de alimentação do QLC. Este teste consistiu em desligar a alimentação até a ocorrência do efeito anódico. Verifica-se ainda que o efeito anódico ocorria no sistema de controle do QLC para um

%Al₂O₃ no banho eletrolítico de 1,40% na média com um tempo de alimentação desligada de 28 minutos.

Tabela 4.7- Análises do tempo de duração dos *underfeed*, consumo de alumina e aumento de temperatura no sistema de controle de alimentação do QLC.

Cubas	Duração do <i>underfeed</i> (min)	Consumo %Al₂O₃/min	Aumento da temperatura durante o <i>underfeed</i> °C/min
1004	21	0,039	0,143
1006	20	0,019	0,100
5006	14	0,029	0,214
6013	11	0,019	0,273
1004	19	0,016	0,105
1005	18	0,016	0,222
1005*	18	0,030	0,111
1010	27	0,016	0,111
1010*	16	0,033	0,125
5007	20	0,023	0,250
6009	13	0,024	0,231
6009*	25	0,046	0,200
6008	16	0,044	0,125
6008	21	0,039	0,048
6008*	21	0,012	0,143
6013	23	0,020	0,130
6017	25	0,034	0,200
6037	27	0,021	0,111
6037*	24	0,020	0,083
1005	16	0,023	0,063
1006	20	0,032	0,150
1006	28	0,013	0,143
1006*	20	0,021	0,200
1006*	25	0,011	0,160
5006	17	0,023	0,235
5007	18	0,018	0,222
5007*	21	0,020	0,143
6036	19	0,019	0,158
6036	20	0,045	0,100
6036*	18	0,026	0,167
Média	20,03	0,03	0,155
Desvio Padrão	4,18	0,01	0,060

* - Cuba que foram amostradas três ou mais vez.

Tabela 4.8- Teste para determinar o %Al₂O₃, onde ocorre efeito anódico no sistema de controle de alimentação do QLC.

Cuba	%Al₂O₃ Inicial	%Al₂O₃ Efeito Anódico	Tempo de alimentação desligada (min.)	Consumo %Al₂O₃/min
3039	3,62	1,33	48	0,048
3040	2,41	1,26	37	0,031
3064	2,42	1,23	31	0,038
3065	2,29	1,33	25	0,039
5074	2,23	1,15	12	0,089
5075	2,15	1,34	12	0,067
6051	2,41	1,45	24	0,040
6052	1,59	1,25	24	0,014
3067	2,03	1,44	20	0,030
3068	4,53	1,36	22	0,144
5076	3,08	1,75	40	0,0331
5077	3,36	1,94	41	0,0345
Média	2,68	1,40	28	0,051
Desvio Padrão	0,82	0,23	11,5	0,04

4.3 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMINA NAS CUBAS ELETROLÍTICA DA ALUMAR.

A concentração de alumina no banho eletrolítico é de fundamental importância para um bom desempenho operacional da cuba. Por isso é um dos fatores de maior controle na Alumar. Quanto menor for a concentração de alumina no banho eletrolítico da cuba, melhor será o desempenho operacional e maiores interações os programas de alimentação irá realizar, tornando o processo mais eficiente. Na Alumar é realizada diariamente análise de banho eletrolítico para verificar a concentração de alumina na cuba e a eficiência do programa de alimentação utilizado (*track* ou QLC).

A Figura 4.11 mostra o histograma da $\%Al_2O_3$ nas amostragens de banho eletrolítico coletadas diariamente nas cubas da Alumar utilizando o sistema de controle de alimentação *track*.

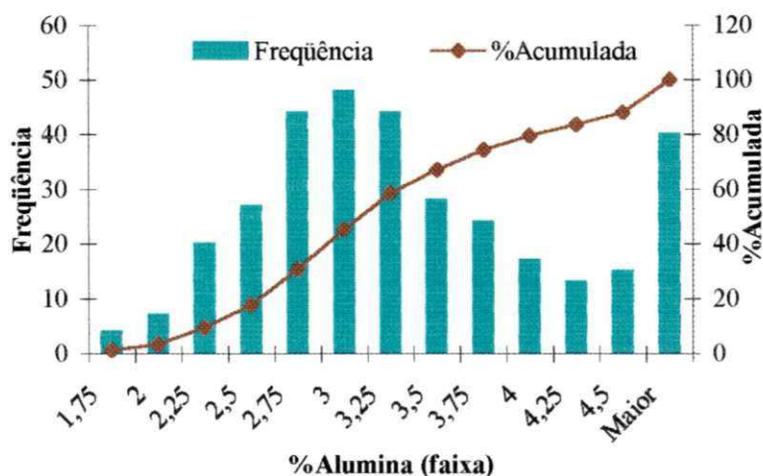


Figura 4.11 – Histograma da distribuição do %Alumina nas cubas que são controladas pelo sistema de alimentação *track*.

Pode-se verificar pela Figura 4.11 que as cubas que utilizam o sistema de controle de alimentação *track*, possui uma maior tendência à formação de lama, já que a

maior parte das amostras de banho analisadas no sistema de *track* era superior a 3% de alumina no banho eletrolítico, isto é, menos de 45% das amostras foram menor que 3%.

Como no *track* o controle da concentração de alumina no sistema de QLC é de grande importância para manter um bom desempenho operacional da célula sem risco de ocorrência de efeito anódico ou formação de lama no cátodo da cuba. Para determinar a melhor estratégia de recuperação de alumina durante os ciclos de *underfeed* e *overfeed*, foram realizados alguns testes de recuperação de alumina com diferentes tempos de recuperação no estágio 1 após conclusões de *underfeed* em três salas de cuba na redução da Alumar.

A tabela 4.9 apresenta os tempos de recuperação da alumina após *underfeed*, o número de amostragem de banho eletrolítico (n), a média da concentração de alumina e o desvio padrão para o sistema de controle de alimentação do QLC utilizado nas cubas da sala de redução 103 e 105 da Alumar.

Tabela 4.9 – Teste de recuperação de alumina após *underfeed* proposta para o sistema de QLC nas salas 103 e 105 da Alumar.

Sala 103		Sala 105		Recuperação proposta		
Média / %alumina	2,49	Média / %alumina	2,58	Estágio* 1	Estágio 2	Estágio 3
Des.pad.	0,755	Des.pad.	0,844	10s	120%	110%
Números de amostras	149	Números de amostra	254	10s	10 min	15 min
				10s		
				20s		
				30s		
				40s		
				60s		

A partir da tabela 4.9, podemos verificar que foram realizadas 403 análises de banho eletrolítico com o mesmo tipo de recuperação de alumina após *underfeed* para o sistema de controle do QLC. Sendo que 149 análises realizadas foram da sala 103 e 254 amostra foi realizada na sala 105.

* Verificar a anexo.

Os dados mostram que as cubas da sala 105 trabalhavam com uma concentração de alumina no banho eletrolítico em média de 2,58% e com um desvio padrão de 0,844, enquanto que na sala 103 as cubas apresentaram uma concentração de alumina média de 2,49% com um desvio padrão de 0,755. Pode-se observar que existe uma pequena diferença entre a concentração de alumina média e o desvio padrão das duas salas, isto deve ser causado pelo comportamento das próprias cubas, já que elas têm a mesma característica, porém os comportamentos não são iguais.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os histograma da concentração de alumina nas cubas da sala 103 e 105 construída através dos dados obtidos para recuperação de alumina após *underfeed* sugerida na tabela 4.9.

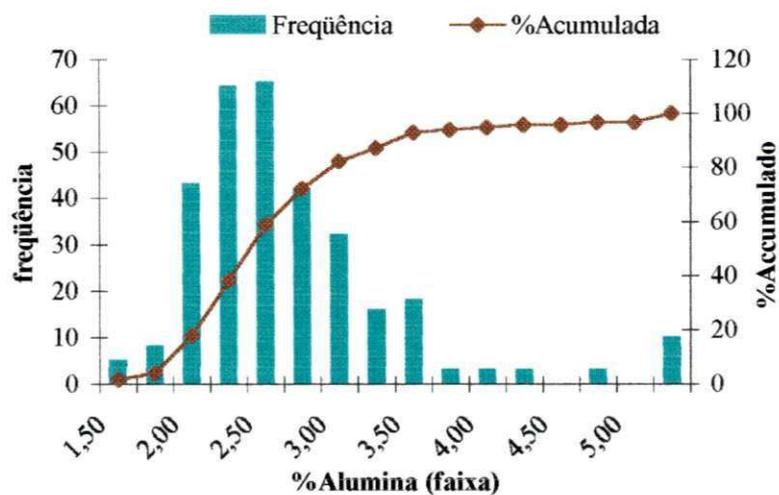


Figura 4.12 – Histograma da distribuição da %alumina nas cubas controladas pelo sistema de controle QLC na sala de redução 105 da Alumar.

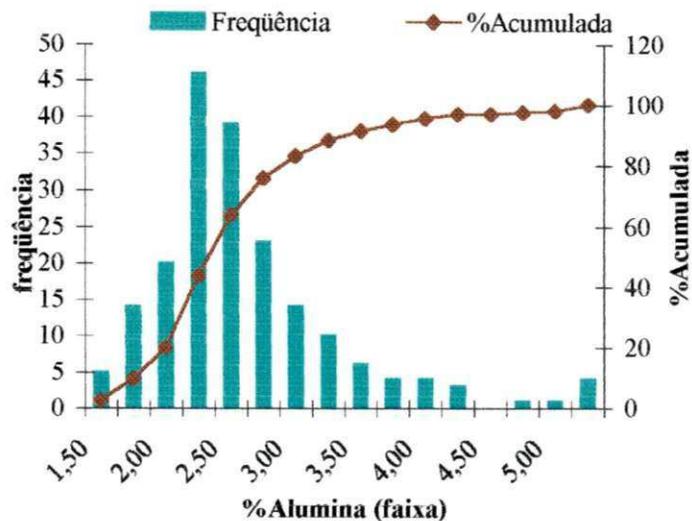


Figura 4.13 – Histograma da distribuição da %alumina nas cubas controladas pelo sistema de controle de alimentação do QLC na sala de redução 103 da Alumar.

Os resultados apresentados na Figura 4.12 e 4.13 mostram que para o tipo de recuperação de alumina após *underfeed* aplicada na sala 103 e 105 da Alumar (tabela 4.9), a maior parte das amostras de banho eletrolítico analisadas apresentaram os seguintes resultados: 93% das amostras da sala 105 e 91,24% da sala 103 possuíam um percentual de alumina menor que 3,5%, enquanto que 17,78% das amostras da sala 105 e 20,10% da sala 103 ficaram abaixo de 2% de alumina no banho eletrolítico. O tipo de recuperação de alumina aplicada em ambas às salas (tabela 4.9) não era propensa à formação de lama, mas deixava a cuba com um maior risco de ocorrência de efeito anódico.

A tabela 4.10 apresenta o teste de recuperação de alumina após *underfeed* aplicada na sala de redução 106 da Alumar. Está contidos nesta tabela, a concentração média de alumina, o desvio padrão, o número de amostra realizada e o tipo de recuperação de alumina proposta.

Tabela 4.10 – Teste de recuperação de alumina após *underfeed* proposta para o sistema de QLC na sala 106 da Alumar.

Sala 106		Recuperação proposta		
Média / %alumina	2,67	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3
Desvio padrão	0,782	10s	120%	110%
Número de amostra	154	10s	10 min	15 min
		10s		
		10s		
		20s		
		30s		
		40s		
		60s		
		90s		

No teste de recuperação de alumina aplicada na sala 106 durante o estágio 1 do *overfeed* apresenta uma diferença com relação ao aplicado na sala 105 e 103. Esta diferença é com relação a um acréscimo de 90 segundos no tempo de alimentação do estágio 1. Foram realizadas 154 amostras de banho eletrolítico na sala 106. Os dados apresentados na tabela 4.10 mostram que as cubas da sala 106 trabalhavam com uma concentração de alumina no banho eletrolítico em média de 2,67% e com um desvio padrão de 0,782. Com os dados coletados a partir da tabela 4.10 foi construído um histograma mostrado na Figura 4.14

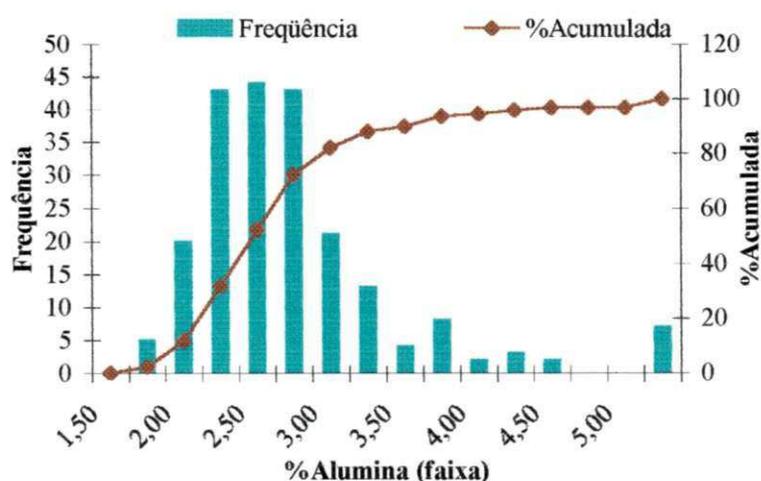


Figura 4.14 – Histograma da distribuição do %alumina no sistema de controle de alimentação do QLC na sala de redução 106 da Alumar.

O histograma apresentado na Figura 4.14 mostra que a inclusão de mais um tempo de 90 segundos no estágio 1 após o final do *underfeed* apresentou uma diminuição na quantidade de amostra de alumina menor do que 3,5%, de 93% na sala 105 (Figura 4.12) para 89,77% na sala 106 aumentando o risco de formação de lama. Com relação à quantidade de amostra menor que 2% a inclusão de mais um tempo de 90 segundos diminuiu o risco de ocorrência de efeito anódico, cerca de 11,65% das amostras analisadas ficaram abaixo de 2% de alumina no banho eletrolítico da cuba.

Ao se comparar os testes de recuperação de alumina após *underfeed* aplicado na 105 e 103 (tabela 4.9), com a recuperação utilizada na sala 106 (tabela 4.10), que a recuperação de alumina na sala 105 e 103 deixava as cubas mais propensas à ocorrência de efeito anódico, enquanto o modelo de recuperação aplicado na sala 106 diminuiu o risco de efeito anódico, no entanto aumentava a possibilidade de formação de lama.

Através dos dados citados acima a engenharia de processo achou melhor aplicar o modelo de recuperação de alumina apresentada na tabela 4.9, para ser utilizada em todas as cubas com o controle de alimentação do QLC.

4.4 - INFLUÊNCIA DO SISTEMA DE CONTROLE QLC NA TROCA DE ÂNODOS COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE ALUMINA E TEMPERATURA.

Foi estudada a influência do controle de alimentação do QLC com relação à concentração de alumina e a temperatura após a troca de ânodos nas cubas da Alumar. Com os dados obtidos durante esta investigação foram montado as Figuras 4.15 e 4.16 respectivamente. A primeira Figura está correlacionado com a percentagem de alumina no banho eletrolítico da cuba e a segunda com a temperatura da cuba antes da troca de ânodos e durante as cinco primeiras horas após a troca dos ânodos.

As trocas de ânodos das cubas têm por objetivo retirar o ânodo gasto, provocado principalmente pelo consumo do carbono durante a eletrólise da alumina ou por falhas na sua estrutura. Durante a troca de ânodo a cuba recebe uma quantidade de energia extra na forma de resistência elétrica (modificadores de resistência) durante um determinado período de tempo, com a finalidade de manter o equilíbrio térmico da cuba e auxiliar no aquecimento do ânodo novo. Os modificadores de resistência e o tempo que eles ficam atuando varia entre as salas de redução da Alumar.

Através das Figuras 4.15 e 4.16, pode-se verificar que a troca de ânodos influência diretamente na concentração de alumina e na temperatura da cuba. Verificou-se na Figura 4.14 que após a troca de ânodo, a concentração de alumina subia no banho eletrolítico para 4%, isto provocada pela adição de banho de cobertura dos ânodos que é composta principalmente por alumina, cerca de 80%. Este acréscimo da concentração de alumina causava a redução da temperatura do banho em 5°C imediatamente após a troca do ânodo (Figura 4.16). A diminuição da temperatura era causada pelos ânodos frios que eram colocados e pela dissolução da alumina. Mas após 5 horas da troca de ânodos verificou-se que a concentração de alumina já se encontrava nos níveis de controle do programa do QLC, por volta de 2,7% (Figura 4.15), enquanto a temperatura do banho continuava subindo a valores superiores a temperatura inicial, ou seja, a temperatura antes da troca de ânodos (Figura 4.16). O tempo de duração da energia extra na cuba após a troca de ânodo e a quantidade de resistência aplicada pode ser as responsáveis pelo aumento na temperatura

da cuba. Sugiro que sejam feitos novos testes variando o potencial dos modificadores de resistência, bem como o tipo de rampa aplicada.

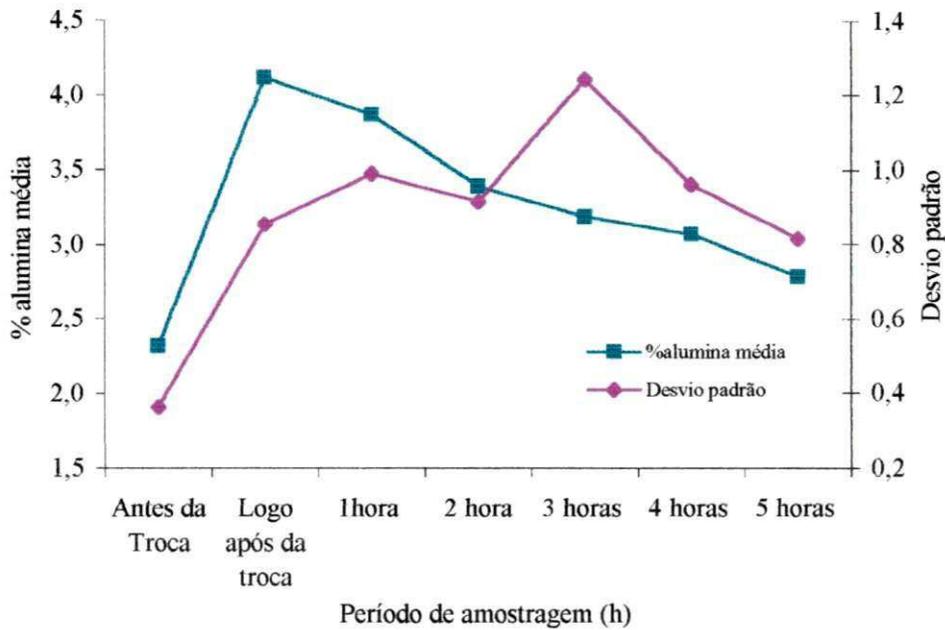


Figura 4.15 - Comportamento da %alumina nas cubas, antes e após a troca de ânodos no sistema de controle de alimentação do QLC.

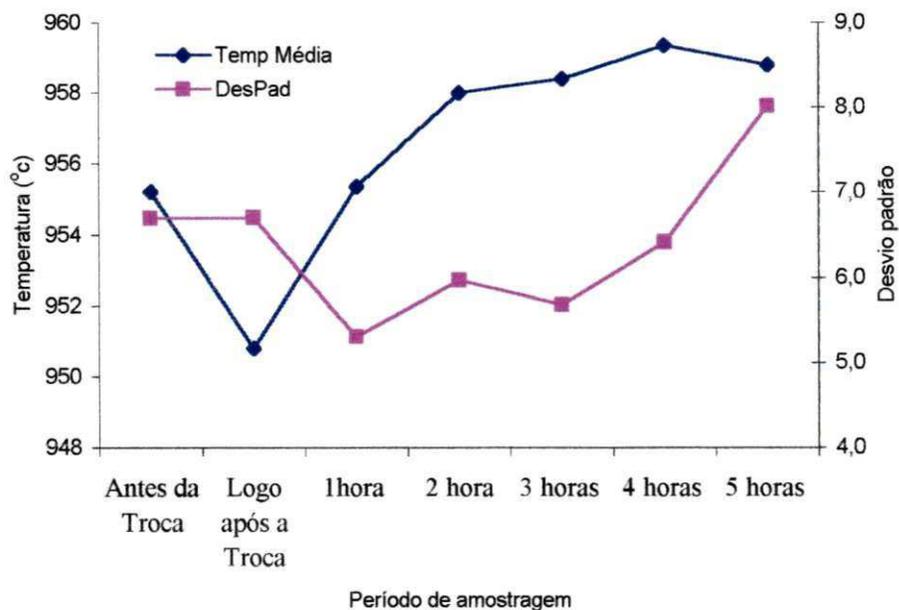


Figura 4.16 - Comportamento da temperatura (°C), antes e após a troca de ânodos para sistema de controle do QLC.

CONCLUSÕES.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, permite que sejam apresentadas as seguintes conclusões:

❖ No sistema de controle de alimentação *track* a cuba trabalha com um percentual de alumina em média de 3%. Durante o período em que alimentação era desligada no sistema de controle *track* a temperatura aumentava na taxa de $0,210^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em média, enquanto que o consumo de alumina era de $0,040\%\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{min}^{-1}$. Quando o *track* terminava a temperatura da cuba cai de 4 a 5°C . Esta queda na temperatura era causada pelo calor necessário para dissolução da alumina adicionada e deixava a cuba com risco de formação de lama no cátodo.

❖ O efeito anódico ocorria no controle de alimentação *track*, para um tempo de alimentação desligada de 42 minutos, este tempo dependia diretamente da concentração inicial da alumina na cuba. O efeito anódico era detectado quando a concentração de alumina ficava abaixo de 1,58%.

❖ No sistema de controle de alimentação QLC a cuba trabalha com um percentual de alumina de 2,41%. Durante o período em que alimentação era reduzida a temperatura aumentava na taxa de $0,155^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em média, enquanto que o consumo de alumina era de $0,030\%\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{min}^{-1}$. Quando iniciava o *overfeed* estágio 1 a temperatura da cuba cai de 2 a 3°C . As cubas do sistema QLC são propícias à ocorrência de efeito anódico.

❖ O efeito anódico ocorria no controle de alimentação do QLC, para um tempo de alimentação desligada de 28 minutos, este tempo dependia diretamente da

concentração inicial da alumina na cuba. O efeito anódico era detectado quando a concentração de alumina ficava abaixo de 1,40%.

❖ O teste de recuperação de alumina após o *underfeed* no sistema de controle do QLC, que melhor desempenho mostrou foi o da sala 105, 93% das amostras analisadas era menor do que 3,5% Al_2O_3 , e cerca de 17,78% das amostras ficaram abaixo de 2% Al_2O_3 nas cubas.

❖ Nas trocas de ânodos no sistema de controle do QLC, verificou-se que a temperatura das cubas aumentava 5°C a mais do que a temperatura antes da troca, durante as cinco primeiras horas. Este aumento era causado possivelmente pelos modificadores de resistência e pelo tempo de duração destes modificadores utilizada durante a troca.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ⇒ Melhorar a distribuição da concentração de alumina nas cubas, através do estudo de *slope* de resistência durante o *underfeed*, no sistema de controle do QLC.
- ⇒ Avaliar o impacto dos modificadores de resistência de troca de ânodos no sistema de controle do QLC na temperatura das cubas.
- ⇒ Melhorar o sistema de recuperação de alumina, após efeito anódico no sistema de controle do QLC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARCHER, A. M., DESCLAUX, P., GILBERT, M. J. & LAROCQUE, J. E.. Alumina to Aluminum: Bridging Two Process Streams. Trabalho desenvolvido pela Alcan International. 1996.
- BATISTA, Eliezer Santos. Avaliação do Sistema de Controle de Alimentação de Alumina da Alumar. 1997. 65f. Monografia – Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense. 1997.
- BEGUNOV, A. I., GROMOV, B. S., PAK, R. V., BARANTESEV, A. G. & YAKOVLEVA A. A.. On the Optimum Conditions for Continuous Alumina Feed to Aluminium Reduction Cells. Light Metals. 1998. p. 513-518.
- BERTAUD, Y. & LECTARD, A.. Aluminium Pechiney Specifications for Optimising the Aluminas Used in Sidebreak and Point Feeding Reduction Pots. Trabalho desenvolvido pela Aluminium Pechiney. 1996.
- BRUGGEMAN, Jayn. Pot Heat Balance Fundamentals. Proc 6th Aust Al Smelting Workshop, Australia. 1998. p. 167-189.
- BURKIN, A. R.. “Production of Aluminium and Alumina. Critical Reports on Applied Chemistry”. Volume 20. 1^a edição. The Society of Chemical Industry. 1987.
- FADDEN, Fiona J. S. M^c. Energy Balance and Cell Dynamics: Considerations for Cell Design, Operations and Process Control. Proc 6th Aust. Al Smelting Workshop. Australasian. 1998. p. 289-320.

FOOSNAES, T., GRJOTHEIM, K., HUGLEN, R., KVANDE, H., LILLEBUEN, B., MELLERUD, T. & NATERSTAD, T.. Understanding the Hall-Héroult Process for Production of Aluminium. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany. 1986.

GRJOTHEIM, K., KROHN, C., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY, J. & THONSTAD J.. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Héroult Process. 2nd ed.. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany. 1982.

GRJOTHEIM, K. & WELCH, B. J.. Aluminium Smelter Technology. 2nd ed.. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany. 1988.

HAARBERG, T., SOLTHEIM, A. & JOHANSEN, S. T.. Effect of Anodic Gas Release on Current Efficiency in Hall-Héroult cells. Light Metals. 1998. p. 475-481.

HAUPIN, Warren E.. Principles of Aluminum Electrolysis. Light Metals. 1995. p. 195-203.

HAUPIN, W. E.. Introduction. In: BURKIM, A. R.. Production of Aluminium and Alumina. 1st ed. Critical Reports on applied Chemistry. The society of chemical industry. 1987. Vol 20, p.241.

HAUPIN, Warren G.. Cathodes Wetted by Aluminum Improve Current Efficiency. Light Metals. 1999. p. 395-398.

HAVERKAMP, R. G.. Eliminating Anode Effects. Light Metals. 1999. p. 285-287.

HAVERKAMP, R. G.. Towards Zero Anode Effect. 6th Aust. Al smelting workshop, Australia. 1998. p. 267-274.

- HAVERKAMP, R. G., WELCH, B. J. & METSON, J. B.. The Influence of Fluorination on the Dissolution Rate of Alumina in Smelter Electrolyte. *Light Metals*. 1994. p. 365-370.
- HONSI, P.. Alumina Requirements for Modern Smelters. 6th Aust. Al smelting workshop, Australasian. 1998. p. 73-90.
- HUDSON, Keith L.. Alumina Production. In: BURKIM, A. R.. Production of Aluminium and Alumina. 1st ed. Critical Reports on applied chemistry. The society of chemical industry. 1987. Vol. 20, p. 11-46.
- ISSAEVA, L. A., POLIAKOV, P. V., BLINOV, V. A., MIKHALEV, I.G. & BUZUNOV V. I. Rates of Dissolution of Comercial Aluminas with Different Physical Properties. *Light Metals*. 1998. p. 507-512.
- JARRETT, Noel. Anodo Manufacture. In: BURKIN, A. R.. Production of Aluminium and Alumina. 1st ed. Critical Reports on applied chemistry. The society of chemical industry. 1987. Vol. 20, p. 47-59.
- JARRET, Noel. Process Description. In: BURKIM, A. R.. Production of Aluminium and Alumina. 1st ed. Critical Reports on applied chemistry. The society of chemical industry. 1987. Vol. 20, p. 3-10.
- KUSCHEL, G. I. & WELCH, B. J.. Further Studies of Alumina Dissolution under Conditions Similar to Cell Operation. *Light Metals*. 1991. p. 299-305.
- KVANDE, Halvor. Bath Properties and Cell Operational Performances. Proc 6th Aust. Al Smelting Workshop. Australasian. 1998. p. 275-288.
- KVANDE, Halvor. Current Efficiency of Alumina Reduction Cells. *Light Metals*. 1998. p. 261-268.

- KVANDE, Halvor. Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis Cells. *Light Metals*. 1999. p. 369-376.
- KVANDE, H., CHEN, J. & HAUPIN, W. E.. Minimising Energy Consumption through Optimizing Alumina Concentration in the Bath of Hall-Héroult Cells. *Light Metals*. 1994. p. 429-440.
- LILLEBUEN, B., MELLERUD, T. & THOVSEN, K.. Alumina Dissolution in Point-Feed Cells. *Light Metals*. 1991. p. 449-452.
- MENUIK, Daniel. Capacitação Técnica no Processo de Produção do Alumínio. 1995. 114f. Curso (Treinamento Redução). Alumar, São Luís. 1995.
- MOURA, Franklin Eugênio & PRASAD, Shiva. Avaliação dos Diferentes Programas de Alimentação de Alumina na Eficiência do Processo Hall-Héroult. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, XII, 2001, Gramado. Anais do XII SIBEE, Gramado-RS. 2001. p. 834-836.
- PRASAD, Shiva. Studies on Hall-Héroult Aluminum Electrowinning Process. *Jornal of Brazilian Chemical Society*. 2000. vol. 11, No 3, p. 245-251.
- PRASAD, Shiva. The Principal Problems of Aluminum Electrowinning: an update. *Brazilian journal of chemical engineering*. 2000. vol. 17, No. 01, p. 211-218.
- ROLSETH, S., HOVLAND, R. & KOBBELTVEDT, O.. Alumina Agglomeration and Dissolution in Cryolitic Melts. *Light Metals*. 1994. p. 351-357.
- SILVA, Ari Ferreira. Sistema de Controle de Alimentação das Linhas 1 e 2 da Alumar. V Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio, ABAL. São Paulo. Maio, 1995. p. 265-272.

- TARCY, G. P.. Strategies for Maximizing Current Efficiency in Commercial Hall-Héroult Cells. In: *Proceedings from the 5th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshop*, Sydney, Australia. 1995. p 139-160.
- TAYLOR, M. P.. The Influence of Process Dynamics on the Heat Balance and Cell Operation in the Electrowinning of Aluminium. PhD, Auckland. 1984.
- SOLHEIM, A. & STERTEN, A.. Activity of Alumina in the System NaF-AlF₃-Al₂O₃ at NaF/AlF₃ Molar Ratios Ranging from 1.4 to 3. *Light Metals*. 1999. p.445-452.
- SOLLI, P. A., HAARBERG, T., SKYBAKMOEN, E., EGGEN, T. & STERTEN, A.. A Laboratory Study of Current Efficiency in Cryolitic Melts. *Light Metals*. 1994. p. 195-203.
- UTIGARD, T. A.. Why 'Best' Pots Operate Between 955 and 970°C. *Light Metals*. 1999. p. 319-326,
- ZHU, H. & SADOWAY, D. R.. The Electrode Kinetics of Perfluorocarbon (PFC) Generation. *Light Metals*. 1999. p. 241-246.
- WAI-POI, N., HAVERKAMP, R. G., KUBLER, S., STEINHAGEM, M. H. & WELCH, B. J.. Thermal Effects Associated with Alumina Feeding in Aluminum Reduction Cells. *Light Metals*. p. 219-225, 1994.
- WELCH, B. J., Current Efficiencies in Aluminium Smelting Cells. Paper presented at the 17 th Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, Norway, 1998, Chapter 15, p 1-22.

ANEXOS

ANEXOS

TABELA DE RECUPERAÇÃO DE ALUMINA APÓS UNDERFEED.

Imediatamente após uma boa conclusão de um *underfeed*, alimentações super rápidas (UFF) podem ser adicionadas à cuba para colocar rapidamente alumina em solução para ajudar a prevenir o efeito anódico. O cronograma das alimentações a serem adicionadas durante o *overfeed* estágio 1 é especificado por uma tabela de recuperação rápida (em segundo) entre as alimentações. Com a tabela, mais de dez alimentações de recuperação rápida podem ser especificadas. Na tabela, um valor igual a “-1” em vez de um legítimo intervalo de tempo entre alimentações (múltiplos de dez) significa que nenhum plug de recuperação rápida deve ser feito. A duração do *overfeed* estágio 1 é a soma dos intervalos entre alimentações (múltiplos de dez) significa que nenhum plug de recuperação rápida deve ser feito (tabela 4.9). O resultado será três alimentações em intervalo de dez segundos, seguidos por duas alimentações em intervalos de 20 segundo, duas alimentações em intervalos de 30 segundos e uma sétima alimentação 60 segundos mais tarde. O programa resultante de recuperação rápida de alimentação é sete alimentações num período de 3 minutos.

Thu Sep 28 14:51:45 2000

No Update Privileges

CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO (1.2.3)

Cuba	6001	até	6001	Enviar/Atualizar	Limpar
Estratégia de Underfeed a Ser Usada	COMP			Estratégia de Underfeed Pelo Slope Inicial	
Strategia do Último Underfeed	NORM			Porcentagem Inicial de Feed Base	50
Setpoints de Underfeed Normal				Scans p/ Verificar Slope	54
Porcentagem do Feed Base	50			Slope Mínimo p/ Declarar Pobre	0.0000
tipo de Teste de Conclusão de Underfeed	2			Max. Slope p/ Declarar Rico	-0.0200
Conclusão por Alvo de Slope	0.0068			Scan Inicial de Underfeed c/ Modificador	48
Conclusão por Alvo de Delta-R	0.15			Modificador de Slope Inicial	0.1000
Conclusão por Produto Slope * Delta-R	100.00			Modificador de Delta-R Inicial	0.1000
Limite de Scans em Underfeed	540			Modificador do Produto Slope * Delta-R	0.0000
Setpoint de Underfeed Pobre				Setpoints de underfeed Rico	
Porcentagem do Feed Base	60			Porcentagem do Feed Base	40
Tipo de Teste de Conclusão de Underfeed	2			Tipo de Teste de Conclusão de Underfeed	2
Conclusão por Alvo de Slope	0.0055			Conclusão por Alvo de Slope	0.0080
Conclusão por Alvo de Delta-R	0.13			Conclusão por Alvo de Delta-R	0.18
Conclusão por Produto Slope * Delta-R	100.00			Conclusão por Produto Slope * Delta-R	100.00
Limite de Scans em Underfeed	540			Limite de Scans em Underfeed	540

CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO (1.2.4)

FC1 FC2 FC3 FC4 FC5 FC6 FC7

< Cuba Cuba > Principal

Cuba 5001 até 5001

Enviar/Atualizar

Limpar

Tabela de Recuperação Rápida de Alim. do Underfeed
alimentação #

Inter. de Tempo (Seg) Inter. de Tempo(Seg) Percentagem do Feed Base

1	10	
2	10	
3	10	
4	20	
5	30	
6	40	
7	60	
8	-1	
9	-1	
10	-1	

Overfeed Estágio 2

120

Duração em Scans

60

Overfeed Estágio 3

Percentagem do Feed Base

110

Duração em Scans

90

Verificação de Underfeed

Queda de mínima Resistência

0.0500

Limite de Slope (Abaixo)

-0.0050

Verificação de Status

Yes

Alimentações Extras sem Eventos

Posição em Corrida

2

Extra se em U/F em Corrida ou Troca

2

Aborte de U/F por Baixa Resistência

2

Set Position

3

Condição de Aborto de Controle de Alimentação

Nível Para Aborto de Ruído

0.50

Ciclos Para Aborto de Ruído

1

Nível de Baixa Resistência

1.000

Ciclos Com Baixa Resistência

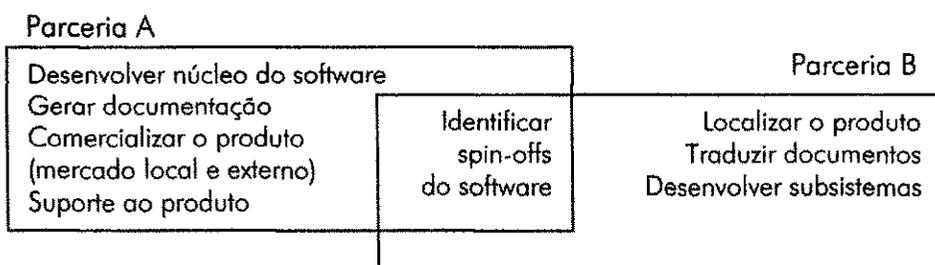
1

Limite de Aquecimento Excessivo

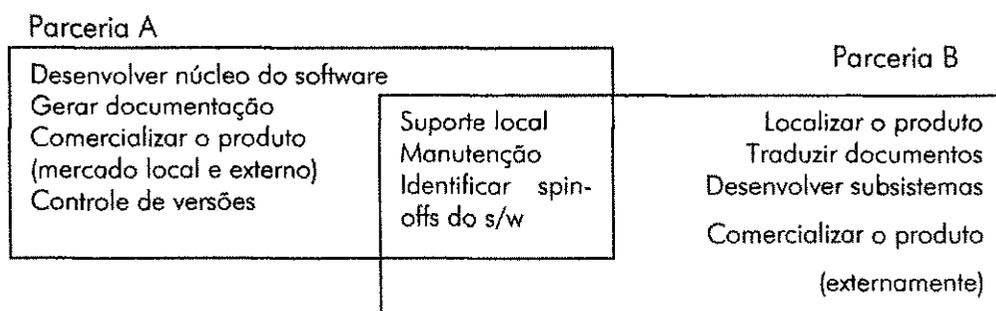
40.0

APÊNDICE D: Acordo de Trabalho

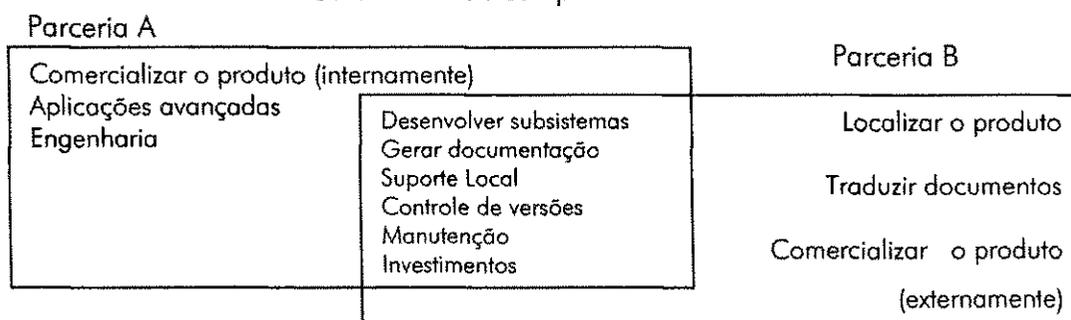
Além do modo formal pelo qual as sociedades são construídas, de importância chave também é analisar a divisão potencial de responsabilidade nessas alianças estratégicas, como as próximas figuras ilustram.



Cenário 1: Menos complexo



Cenário 2: Mais complexo



Cenário 3: Ainda mais complexo

Quando se decide sobre em que nível de compartilhamento de responsabilidades a empresa atenderia melhor aos seus objetivos de mercado e às próprias capacidades, é necessário identificar e resolver os possíveis conflitos de recursos.

Depois disso, um acordo de trabalho (SOW) pode ser desenvolvido para definir todas as atividades e metodologias correspondentes a serem aplicadas, incluindo:

- Propósito da aliança (atividades técnicas e de negócio)
- Escopo do mercado (área geográfica)
- Forma legal da sociedade
- Plano de Trabalho, descrevendo:
 - Atividades a serem executadas
 - Componentes resultantes
 - Pessoal
 - Inovações, propriedade de marcas e patentes
 - Local onde as atividades serão executadas
 - Métodos e padrões a serem aplicados
 - Cronograma de atividades e marcos estratégicos
 - Modos de comunicação (mídia, conteúdo, e tempo de resposta)
 - Equipamento a ser usado
 - Exigências específicas (s/w, h/w, etc.)
 - Garantias
- Objetivos comuns relacionados à:
 - Infra-estrutura (desenvolvimento virtual, comercialização, e suporte)
 - Tempo, custo, e objetivos de qualidade
 - Processos de software (desenvolvimento, garantia de qualidade, gestão de versões, etc.)
- Métodos de resolução de conflitos (problemas técnicos e de mercado)
- Critérios de aceitação para as estratégias de evolução do produto, como:
 - Satisfação das expectativas de mercado
 - Quantia de tempo necessário ao desenvolvimento
 - Capital disponível
 - Estado do produto.