

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANÁLISE SISTÊMICA DOS FORNOS DE COZIMENTO DE  
ANODO PARA A INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO**

Paulo Roberto Teruo Tiba

São Carlos  
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANÁLISE SISTÊMICA DOS FORNOS DE COZIMENTO DE  
ANODO PARA A INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO**

Paulo Roberto Teruo Tiba

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T552as

Tiba, Paulo Roberto Teruo.

Análise sistêmica dos fornos de cozimento de anodo para a indústria de alumínio / Paulo Roberto Teruo Tiba. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

133 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Materiais refratários. 2. Alumínio - indústria. 3. Energia - conservação. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

## DEDICATÓRIA

*A toda a minha família e amigos, com destaque para o meu pai, minha mãe e meu irmão que foram fundamentais nesta e em todas as etapas de minha vida.*

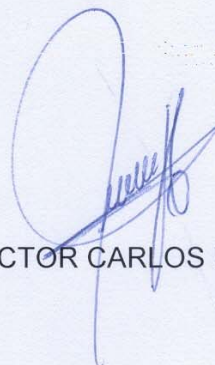
## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais com ênfase em Materiais Cerâmicos pela  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2007).

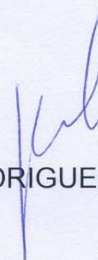


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE  
PAULO ROBERTO TERUO TIBA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM MAIO/2010.

BANCA EXAMINADORA:



VICTOR CARLOS PANDOLFELLI  
ORIENTADOR  
UFSCAR



JOSÉ ÂNGELO RODRIGUES GREGOLIN  
UFSCAR



JORGE BORGES GALLO  
ALCOA



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai, Takuji Tiba, à minha mãe, Ioshico Ogawa Tiba e ao meu irmão Alexandre Koiti Tiba pelo apoio, incentivo, conselhos e muita paciência. À minha prima, Thelma Ynamassu, pelos conselhos e incentivos.

À minha namorada, Gisele Zanca, pelo apoio, conselhos e também muita paciência.

Ao Prof. Dr. Victor C. Pandolfelli, por sua orientação, ensinamentos, disciplina e, principalmente, pelo tempo e dedicação destinados à minha formação profissional como engenheiro de materiais.

A Profa. Dra. Maria do Carmo do Departamento de Engenharia Química pelas discussões técnicas e pelos ensinamentos.

À Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade da Pós-Graduação e pela infra-estrutura utilizada.

À CNPq, pelo suporte financeiro fornecido a esse trabalho.

À Alcoa Alumínio S.A., em especial ao Eng. Bruno Teider, ao Dr. Jorge Gallo, ao Eng. Jean Yamamoto, ao Eng. Julho Carvalho pelos ensinamentos, pelas discussões técnicas e pela ajuda na minha formação como profissional em engenharia de materiais.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pela colaboração, idéias, conversas e alegrias, em destaque aos amigos Gabriel Bachur, Marcus Vinicius, Felipe Semeghin e Eric Sako.

Aos meus amigos, pelos momentos de aprendizado, apoio e alegria.



Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a conclusão desta etapa de minha vida.

## RESUMO

A recente crise econômica mundial aliada à movimentação por parte dos países e empresas em direção à sustentabilidade, alterou de forma significativa a trajetória do setor de alumínio no mundo. Anteriormente, o foco era concentrado na produtividade sem a preocupação com o impacto causado por esta atividade no meio ambiente. Nos dias atuais, a busca incessante por menores custos de produção do metal, minimização de resíduos e baixo consumo de energia são algumas das estratégias a serem adotadas pelas empresas para continuarem competitivas. Neste contexto, a pesquisa em materiais pode se tornar uma ferramenta adicional, já que fornece novas tecnologias e melhorias no processo de produção do alumínio. Com isto, foi realizada uma análise sistêmica para fornos de cozimento de anodo envolvendo materiais refratários densos, análise post mortem, materiais isolantes e transferência de calor. Os resultados obtidos nas caracterizações mecânicas e termomecânicas dos refratários densos propiciaram ações para a redução do custo de manutenção do forno, tais como a escolha por composições de alto desempenho e o controle periódico da composição química, tanto do coque fluido quanto do anodo verde. Adicionalmente, os resultados obtidos neste trabalho permitiram ao produtor de alumínio maior poder de negociação devido ao desenvolvimento técnico de novos fornecedores de refratários. Por meio do estudo dos isolantes e do fluxo de calor no forno, foram desenvolvidas alternativas visando a redução do consumo de energia, com destaque para a utilização de uma manta isolante refratária no topo do equipamento. Como resultado final deste trabalho, pôde-se então compreender com clareza a relação entre refratários, energia, sustentabilidade e produtividade para o forno em questão, além do desenvolvimento de várias ações destinadas ao produtor de alumínio como forma de torná-lo ainda mais competitivo.



## **SYSTEMIC ANALYSIS OF THE ANODE BAKING FURNACE FOR ALUMINUM INDUSTRY**

### **ABSTRACT**

The recent global economic crisis allied with the trend for sustainable companies and countries have meaningfully changed the aluminum area. Previously, the productivity was the main focus of the metal producer and no concern regarding the impact of this activity in the environment was considered. Nowadays, the search for low metal production cost, the reduction of residues and energy-saving aspects are the driving-force for the companies' competitiveness increase. In this sense, the materials research can be an additional tool as providing new technologies and improvements to the metal production process. Therefore, a systemic analysis was performed for anode baking furnaces considering the dense refractory materials, the post mortem analysis, the insulating materials and the heat transfer. The results attained for the mechanical and thermomechanical characterization of the dense refractories led to insights for the furnace maintenance cost reduction, such as the choice of high performance compositions and the frequent chemical control of both, fluid coke and green anode. Additionally, this work allowed better commercial inputs for the aluminum producer due to the technical development of new refractory suppliers. Regarding the insulating materials and the heat flow, alternatives for energy-saving were visualized, highlighting the use of an insulating blanket on the upper part of the furnace. As a conclusion of this work, the correlation between refractory, energy, sustainability and productivity was better understood for anode baking furnaces, besides the development of novel actions for the aluminum company in order to improve its competitiveness.



## PUBLICAÇÕES

- 1) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C. . Flue Wall Brick Corrosion Mechanisms in Anode Baking Furnaces. **Refractories Applications and News**, vol. 14, 5, p. 5-13, 2009.
- 2) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; FIGUEIREDO, F. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C. . Seleção de Refratários para Fornos de Cozimento de Anodo. **Cerâmica**, vol. 55, 335, p.305-311, 2009.
- 3) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C.. Systemic Analysis of the Flue Wall Brick aiming the Anode Baking Furnace Performance Optimization. In: UNITECR 2009, 2009, Salvador. Proceedings of UNITECR 2009: Unified International Technical Conference Conference Refractories, 2009.
- 4) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C.. Seleção de Refratários para Fornos de Cozimento de Anodo. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2008.
- 5) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C.. Post Mortem Analysis of the Flue Wall Bricks used in Anode Baking Furnaces. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2009.
- 6) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C.. Isolantes Refratários para Fornos de Cozimento de Anodo. Aceito para EXPOALUMÍNIO 2010, Exposição Internacional do Alumínio 2010, São Paulo.
- 7) TIBA, P. R. T. ; TEIDER, B. H. ; GALLO, J. B. ; PANDOLFELLI, V. C.. Conservação de Energia em Fornos de Cozimento de Anodo. Aceito para EXPOALUMÍNIO 2010, Exposição Internacional do Alumínio 2010, São Paulo.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

<b>BANCA EXAMINADORA .....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xv</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1. Indústria de Alumínio .....	5
3.1.1. Panorama Econômico .....	5
3.1.2. Processo Produtivo do Alumínio .....	8
3.1.3. Tendência e Desafios Atuais para Indústria de Alumínio .....	10
3.2. Fornos de Cozimento de Anodo.....	12
3.2.1. Considerações Gerais.....	12
3.2.2. Projeto / Operação .....	13
3.2.3. Refratários.....	18
3.2.3.1. Refratários Densos .....	18
3.2.3.2. Refratários Isolantes .....	29
3.2.4. Conservação de Energia.....	32
3.2.4.1. Aquecimento da parede refratária.....	33
3.2.4.2. Transferência de calor da parede ao anodo.....	35
3.2.4.3. Perda de calor pelo topo do forno .....	36



3.2.4.3. Perda de calor pela lateral e fundo do forno.....	37
3.3. Visão Crítica da Literatura .....	39
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
4.1. Seleção e Qualificação dos Refratários Densos.....	41
4.2. Análise Post Mortem.....	47
4.2.1. Propriedades físicas do tijolo: .....	49
4.2.2. Análise Post Mortem: .....	49
4.2.2.1 Inspeção visual: .....	49
4.2.2.2. Ataque químico: .....	49
4.3. Seleção de Refratários Isolantes.....	50
4.4. Conservação de Energia .....	52
4.4.1. Aquecimento da parede: .....	52
4.4.2. Transferência de calor da parede ao anodo: .....	53
4.4.3. Perda de calor pelo topo:.....	54
4.5. Analise Sistêmica .....	58
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>61</b>
5.1. Refratários densos .....	61
5.1.1. Seleção de refratários densos .....	61
5.1.1.1. Conclusão parcial da seleção dos refratários densos.....	75
5.1.2. Análise Post Mortem.....	78
5.1.2.1. Propriedades físicas dos tijolos .....	79
5.1.2.2. Análise post mortem dos tijolos usados .....	81
5.1.2.2.1. Inspeção visual .....	81
5.1.2.2.2. Análise Química.....	83
5.1.2.2.3. Conclusões parciais referente à análise post mortem.....	94
5.2.3 Análise Sistêmica dos Tijolos Densos .....	95

5.3 Refratários Isolantes .....	96
5.3.1 Projeto Isolante da Lateral do Forno.....	97
5.3.2. Projeto do fundo ou base do forno.....	105
5.3.3. Conclusão parcial da caracterização dos isolantes .....	108
5.3.4. Expectativas em relação aos refratários isolantes.....	109
5.4. Conservação de Energia.....	110
5.4.1 Parede refratária.....	110
5.4.2 Coque fluido .....	113
5.4.3 Perda de energia térmica pelo topo do forno .....	115
5.4.4 Conclusões Parciais da Conservação de Energia.....	116
5.5 Análise sistêmica .....	117
5.6 Expectativas em relação aos fornos de anodo.....	121
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>125</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>127</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pág.</b>
Tabela 3.1: Propriedades dos tijolos a base de argila e andalusita [4].....	20
Tabela 4.1: Propriedades avaliadas para os tijolos de diferentes lotes.....	49
Tabela 4.2: Legenda das composições de isolantes refratários.....	51
Tabela 4.3: Temperatura da parede para cada etapa de aquecimento do Fire [6].....	52
Tabela 4.4: Temperatura da parede e do anodo em cada seção do Fire [6].....	54
Tabela 5.1: Análise química das composições de tijolos densos.....	62
Tabela 5.2: Condutividade térmica estimada segundo a equação proposta por Akiyoshi et al.....	63
Tabela 5.3: Temperatura de amolecimento e temperatura para deformação de 0,5% dos tijolos densos.....	70
Tabela 5.4: Coeficiente de expansão térmica dos tijolos densos.....	71
Tabela 5.5: Área atacada dos tijolos densos analisados.....	74
Tabela 5.6: Propriedades físicas dos tijolos em função do tempo.....	80
Tabela 5.7: Análise química dos tijolos em função do tempo.....	80
Tabela 5.8: Enxofre e ferro presente no anodo verde em função do tempo.....	93
Tabela 5.9: Composição do coque fluido.....	94
Tabela 5.10: Descrição dos sistemas de revestimento isolante.....	97
Tabela 5.11: Temperatura de face fria do concreto civil e perda de calor das simulações sugeridas.....	99
Tabela 5.12: Ranking de desempenho para o tijolo 0,6g/cm <sup>3</sup> .....	102
Tabela 5.13: Ranking de desempenho para o tijolo 0,8g/cm <sup>3</sup> .....	102
Tabela 5.14: Ranking de desempenho para o tijolo 1,3g/cm <sup>3</sup> .....	103
Tabela 5.15: Caracterização dos Isolantes Refratários para Fornos de Anodo (parte 1).....	104
Tabela 5.16: Caracterização dos Isolantes Refratários para Fornos de Anodo (parte 2).....	105

Tabela 5.17: Simulações versus temperatura de face fria do concreto civil e perda de calor.....	106
Tabela 5.18: Tempo de aquecimento das composições comerciais expressa em minutos.....	111

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 3.1: Evolução da Produção de Alumínio Primário no Brasil [2].....	7
Figura 3.2: Importação e Exportação de Alumínio Primário no Brasil [2]....	7
Figura 3.3: Cadeia produtiva do alumínio [2].....	9
Figura 3.4: Foto ilustrativa da Cuba Soderberg (A) e Pre-Baked (B) [3].....	10
Figura 3.5: Foto ilustrativa do forno de tipo aberto [11].....	13
Figura 3.6: Projeto da seção do forno de cozimento de anodo [11].....	14
Figura 3.7: Projeto e direção do movimento da unidade da queima (Fire) [11].....	15
Figura 3.8: Curva de Cozimento do Anodo: temperatura do anodo e do conduto (parede refratária) versus unidade do fire ou dia da queima [11].....	16
Figura 3.9: Corte transversal da parede refratária: presença de tijolos “Flue Wall Brick” e “Tie Brick” [11].....	19
Figura 3.10: Concentração de enxofre (ppm) versus ponto de orvalho do enxofre (°C) em que há transformação do $SO_{3(g)}$ em $SO_{3(l)}$ [29].....	26
Figura 3.11: Ataque por monóxido de carbono em refratários [25].....	28
Figura 3.12: Figura ilustrativa do revestimento térmico do forno da Alumar [11].....	30
Figura 3.13: Etapas de Transporte de Calor dentro da Seção dos Fornos de Anodo.....	32
Figura 3.14: Fluxo de calor dos queimadores para o refratário.....	33
Figura 3.15: Cartas de Heisler [42].....	35
Figura 3.16: Analogia da transferência de calor por um circuito elétrico.....	36
Figura 3.17: Perfil Térmico do Revestimento contendo 3 camadas.....	38
Figura 4.1: Esquema do ensaio de permeabilidade.....	43
Figura 4.2: Entalhes e montagem dos tijolos para a medida de condutividade térmica.....	45
Figura 4.3: Esquema do corpo de prova para cup-test.....	47
Figura 4.4: Extração das amostras dos tijolos atacados para análise Post Mortem.....	50

Figura 4.5: Fluxograma da programação iterativa do software para cálculo térmico de fornos de cozimento de anodo.....	55
Figura 4.6: Diagrama ilustrativo sobre análise de projetos.....	58
Figura 5.1: Porosidade aparente, densidade aparente e densidade volumétrica dos tijolos densos.....	64
Figura 5.2: Constantes de permeabilidade $k_1$ e $k_2$ para os tijolos densos...	65
Figura 5.3: resistência a compressão a temperatura ambiente.....	66
Figura 5.4: Resistência mecânica a alta temperatura.....	67
Figura 5.5: Deformação por fluência a 1427°C por 100h.....	68
Figura 5.6: Deformação por fluência a 1227°C por 100h.....	69
Figura 5.7: Correlação entre a resistência mecânica após 6 ciclos de choque térmico ( $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$ ) e a queda porcentual do módulo elástico...	72
Figura 5.8: Condutividade térmica dos tijolos densos.....	72
Figura 5.9: Ataque químico nos refratários.....	75
Figura 5.10: Cenários para a avaliação dos tijolos densos.....	76
Figura 5.11: Representação da difração de raios X para os tijolos recebidos na etapa de qualificação que apresenta o mesmo perfil que o recebido e retirado de lotes recentes.....	81
Figura 5.12: Fotografias das amostras usadas 1, 2 e 3 após 83 ciclos de vida.....	82
Figura 5.13: Teor de álcalis nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).....	84
Figura 5.14: Teor de óxido de ferro nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).....	85
Figura 5.15: Teor de enxofre nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).....	85
Figura 5.16: Teor de sílica nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).....	87
Figura 5.17: Teor de carbono nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).....	88
Figura 5.18: Representação da difração de raios-x das amostras 1, 2 e 3.	90
Figura 5.19: Composição anodo verde em função do tempo.....	92

Figura 5.20: Teor de sódio no anodo em função do tempo.....	93
Figura 5.21: Perfil térmico das simulações sugeridas para o revestimento isolante da lateral do forno.....	99
Figura 5.22: Consumo de combustível versus simulações sugeridas.....	101
Figura 5.23: Perfis térmicos das simulações sugeridas para o fundo do forno.....	107
Figura 5.24: Calor dissipado durante o aquecimento da parede refratária, coque fluido e anodo.....	113
Figura 5.25: Balanço do fluxo de calor em função da condutividade térmica aparente do coque fluido.....	114
Figura 5.26: Análise Sistêmica do Forno de Cozimento de Anodo .....	118
Figura 5.27: Cenário sistêmico para forno de anodo.....	121
Figura 6.1: Diagrama de projetos e oportunidades para fornos de cozimento de anodo.....	124





## 1. INTRODUÇÃO

A elevada concorrência entre as empresas e a recente crise econômica forçou os fabricantes de alumínio a adotarem estratégias visando reduzir o consumo de energia e o custo de produção do metal primário. Neste sentido, os fornos de cozimento de anodo merecem especial atenção em plantas com cubas Pré-Baked devido aos elevados custos com a construção do forno, com a manutenção do mesmo e com o consumo de combustível.

Atualmente, o Consorcio de Alumínio do Maranhão (Alumar), um dos maiores produtores de alumínio da América Latina, possui 3 fornos de cozimento de anodo que são responsáveis por produzir diariamente 550 anodos. Estes são consumidos nas cubas eletrolíticas onde ocorre a redução da alumina ( $Al_2O_3$ ) em alumínio. Portanto, fica evidente a importância dos fornos de anodo para a empresa já que o seu desempenho apresenta uma correlação direta com a produção do metal.

Geralmente, estes fornos são compostos basicamente por: 1) tijolos refratários denominados “Flue Wall Bricks” e “Tie Bricks” que realizam a função estrutural do sistema, 2) camadas de isolantes refratários na lateral e no fundo com o objetivo de conservar o calor dentro do sistema e, 3) a unidade de queima ou Fire, responsável por suprir calor ao forno devido à queima do combustível. Portanto, o desempenho do forno pode ser atribuído à qualidade dos refratários, às condições de queima e às práticas operacionais. Devido à impossibilidade de atuação direta nas práticas operacionais, o presente estudo abordou apenas os dois primeiros.

A experiência prática mostra que, em muitos casos, o desempenho do “Flue Wall Bricks” não atende às expectativas do produtor de alumínio, sendo substituídos com pouco tempo de vida útil, elevando o custo de manutenção dos fornos. Por isto, selecionar adequadamente o tijolo refratário e determinar as causas que levam a uma falha prematura destes materiais podem ser interessantes estratégias quando se busca otimizar o desempenho dos materiais e reduzir custos.

Adicionalmente, a busca contínua por uma planta sustentável por meio da redução da quantidade de gases e poluentes oriundos da combustão, impulsionou o desenvolvimento de isolantes refratários de alto desempenho possibilitando minimizar o consumo de combustível. Sendo assim, selecionar isolantes de elevada qualidade e otimizar o fluxo de calor dentro do forno reduzem o consumo de energia e contribuem para o aumento da qualidade do anodo cozido. Com isto, verifica-se que estas abordagens também permitem que a planta esteja alicerçada em um sistema mais robusto em que práticas operacionais inadequadas possam gerar menos danos ao forno.

Entretanto, estudar as ações separadamente não nos permite concluir o real impacto da engenharia de materiais nos custos da empresa, além de ocultar novas oportunidades. Pode-se citar situações em que o usuário do refratário escolhe determinado produto, tendo o desconhecimento de outros com melhor qualidade no mercado. Como consequência desta postura, o custo de manutenção será elevado, haverá dificuldade na operação do forno e a produtividade do mesmo será alterada devido a paradas não programadas. Neste sentido, a união da pesquisa aplicada e de ferramentas de projeto como a análise sistêmica, pode ser uma interessante abordagem para as empresas quando estas buscam competitividade a longo prazo e sustentabilidade.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo otimizar o desempenho do forno de cozimento de anodo por meio de uma análise sistêmica envolvendo os seguintes aspectos:

- 1) Caracterização adequada de composições comerciais dos tijolos refratários densos com o objetivo de selecionar os materiais de alto desempenho (não se baseando apenas em fichas técnicas que possuem informações limitadas e atualizações precárias);
- 2) Análise Post Mortem dos tijolos densos, para determinar as principais causas de falha destes materiais (conhecer as reais causas que levam a uma redução da vida útil dos refratários);
- 3) Caracterização de composições comerciais dos isolantes refratários e otimização do fluxo de calor do forno por meio da redução das perdas energéticas dentro do sistema.

Com isto, espera-se compreender a relação entre materiais refratários, custos de manutenção, energia e sustentabilidade para fornos de anodo, bem como as definições de ações que visam o aumento da competitividade do produtor de alumínio.



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Indústria de Alumínio**

##### **3.1.1. Panorama Econômico**

A indústria de alumínio se destaca nas mais importantes economias globais e a sua contribuição é perceptível em mais de 30 países. Com isto, este setor tornou-se responsável em gerar mais de um milhão de empregos diretos e quatro vezes mais empregos indiretos no mundo [1].

Atualmente, o Brasil é considerado como uma das grandes potências em produção de alumínio primário ao lado de países como EUA, Austrália, China, Rússia e Canadá. Desde 2002, observa-se que a produção nacional vem crescendo acentuadamente assim como as exportações do metal, conforme ilustram as figuras 3.1 e 3.2. Este crescimento foi impulsionado pela união de vários fatores como as diretrizes políticas adotadas no país, o processo de consolidação da economia, disponibilidade de matérias-primas, mão-de-obra baratas e, principalmente, a diversidade de aplicação do metal, sendo os setores de embalagens, transportes e construção civil, os maiores responsáveis por tal comportamento.

Entretanto, a partir do 2º semestre de 2008, uma grave crise econômica com origem no setor imobiliário dos EUA vem proporcionando possíveis desvios no curso desta indústria no mundo. Por ser uma commodity, o preço do metal é determinado pelo mercado e, por isto, é sensível a qualquer variação da economia. Com isto, tanto as empresas quanto os países ligados ao alumínio foram diretamente afetados pela crise devido, principalmente, ao baixo valor do metal no mercado e à redução na demanda pelo mesmo a partir de 2009 (vide figuras 3.1 e 3.2). Como reação imediata, foram realizados redução no número de funcionários e cortes na produção de alumínio pelas empresas e, em inúmeros países, várias ações político-econômicas foram adotadas com o intuito de incentivar o consumo e gerar riqueza e prosperidade aos diversos setores da economia. Como resultado, pode-se dizer que a crise

do início do século XXI gerou desemprego, permitiu o agravamento de várias desavenças políticas entre os países e instalou período de elevada instabilidade econômica em todo o mundo. Entretanto, permitiu também que as teorias econômicas que regem o mercado fossem revistas em busca de sistemas ou órgãos reguladores mais justos a todos os Estados.

Para os próximos anos, as expectativas tanto de produtores de alumínio quanto dos países estão voltadas para a recuperação da crise e crescimento econômico. Em vários setores, já se observam patamares de produção próximos ao nível pré-crise, ou seja, as políticas adotadas pelos países e os investimentos mantidos pelas empresas no período da crise parecem ter sido eficazes no incentivo ao consumo e geração de riqueza. No Brasil, a indústria de alumínio desempenhou importante papel para esta recuperação visto que manteve e, em vários casos, aumentou os investimentos em infra-estrutura, expansão da produção e melhorias do processo, resultando já para 2010, expectativa de crescimento no setor em torno de 5% em relação ao ano anterior.

Diante desta nova situação, compreender como a crise influenciou a indústria de alumínio, à curto e, principalmente, à longo prazo, pode ser considerado como o principal desafio dos dias atuais. Prever tendências econômicas e se preparar adequadamente para o futuro, podem ser vitais para que as empresas permaneçam competitivas e façam dos obstáculos, momentos de consolidação, aprendizado e, principalmente, crescimento.

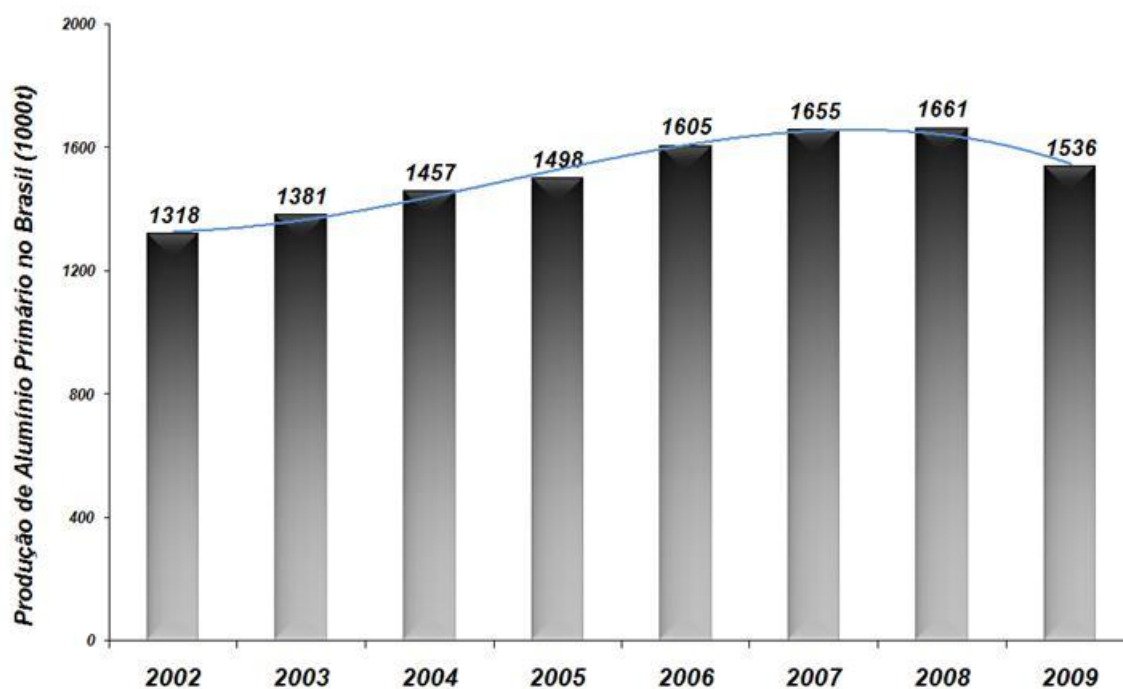


Figura 3.1: Evolução da Produção de Alumínio Primário no Brasil [2].

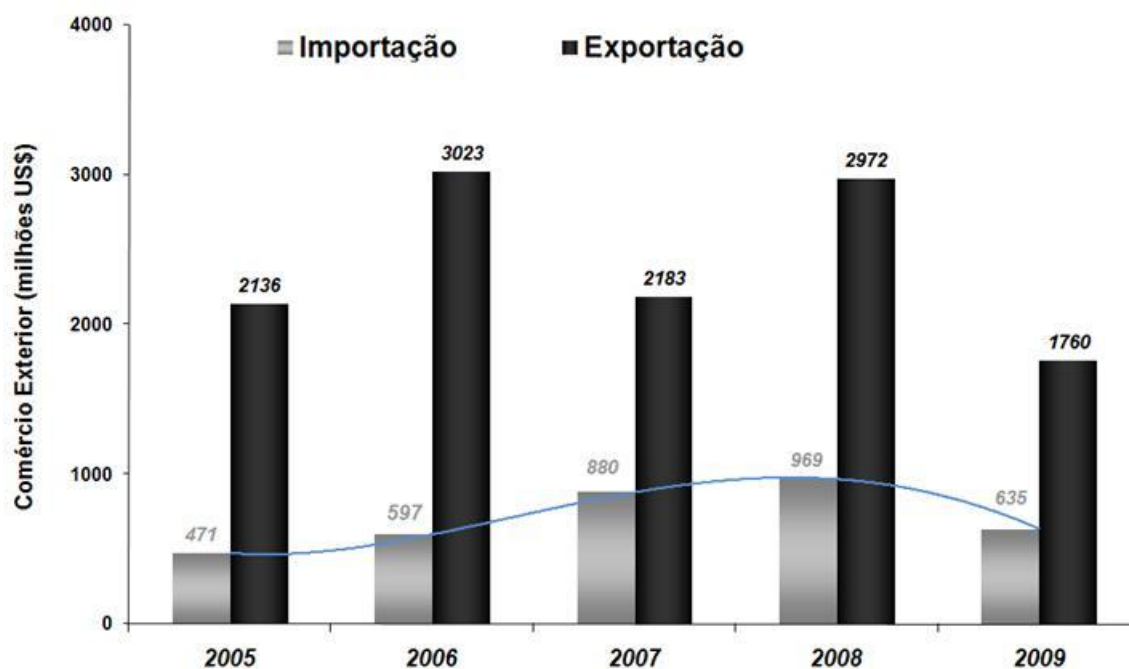


Figura 3.2: Importação e Exportação de Alumínio Primário no Brasil [2].



### 3.1.2. Processo Produtivo do Alumínio

O processo de obtenção de alumínio metálico pela redução da alumina dissolvida em banho criolítico foi desenvolvido simultaneamente por C. M. Hall e L.T. Hèroult, no final do séc. XIX. O balanço do processo sugere uma quantidade de 1,9 a 3,6 toneladas de bauxita para se produzir uma tonelada de alumínio, dependendo das características do minério e da eficácia do processo. Portanto, como primeira etapa da fabricação do alumínio, ocorre o processo Bayer na qual há transformação da bauxita (matéria prima natural) em óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que, em uma fase posterior da produção, será reduzido para a geração do metal líquido.

O sistema em que permite esta reação eletrolítica é denominado célula ou cuba eletrolítica. Basicamente, um campo elétrico é gerado no recipiente devido à presença de um catodo (pólo positivo) e um anodo (negativo) e a energia resultante atuará no banho criolítico onde a alumina é dissolvida. Como resultado, haverá a redução do óxido e formação de uma camada de metal abaixo do banho. A figura 3.3 ilustra de forma geral a cadeia produtiva do alumínio em que ocorrem as etapas de transformação da bauxita em óxido de alumínio e posterior geração do metal primário na eletrólise, conforme descrito anteriormente.

Atualmente, as cubas podem ser construídas por meio de duas tecnologias: Cubas Soderberg e Cubas Pre-Baked (figura 3.4). Na primeira, o anodo verde é cozido in-situ, dentro da célula, o que representa baixo investimento inicial já que não há necessidade de construção de um forno externo para o seu tratamento térmico. Por outro lado, a qualidade do bloco é comprometida devido ao controle impreciso da queima. Já nas cubas Pre-Baked, fornos de cozimento do anodo são incorporados à cadeia produtiva do metal com o objetivo de queimar o bloco verde. Como consequência, o processo produtivo torna-se mais eficiente devido à maior homogeneidade do anodo. No entanto, neste caso, o elevado custo tanto para a construção quanto para a reforma do mesmo é um fator que merece especial atenção e requer uma análise detalhada por parte do produtor de alumínio.



Figura 3.3: Cadeia produtiva do alumínio [2].

O sistema de alimentação da alumina nas cubas também é distinto: na tecnologia Soderberg, um veículo especialmente preparado quebra a crosta de alumina presente na lateral da cuba, permitindo que o óxido seja devidamente incorporado ao banho. Após este procedimento, outro equipamento entra em operação com o intuito de promover a reposição da alumina, gerando uma nova crosta do óxido que atuará também como isolante térmico do sistema e não permitirá que os gases sejam liberados ao ambiente. Já na outra tecnologia, ocorre maior controle do processo uma vez que a alumina é adicionada automaticamente ao banho com o uso do sistema Point-Feeder e a lateral é permanente selada.

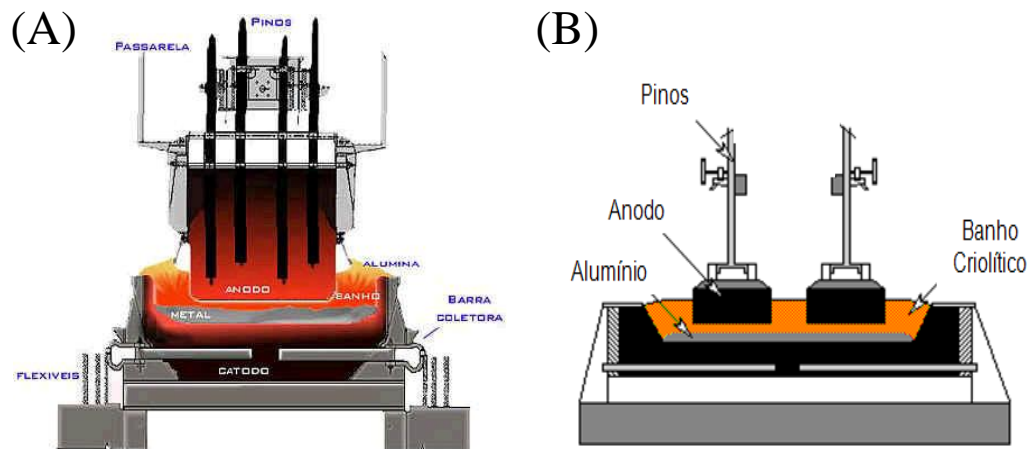


Figura 3.4: Foto ilustrativa da Cuba Soderberg (A) e Pre-Baked (B) [3].

Nos últimos anos, verifica-se uma tendência pela escolha de cubas do tipo Pre-Baked mesmo que esta apresente maior investimento inicial. Isto ocorre devido à maior eficácia do processo e, portanto, maior produtividade do alumínio, tornando esta opção economicamente vantajosa a longo prazo. Além disto, a composição do anodo para este sistema possui menor teor de piche quando comparado ao Soderberg, reduzindo os voláteis que prejudicam a saúde das pessoas e o meio ambiente. Portanto, em um momento em que se buscam plantas sustentáveis, as cubas Pre-Baked tornam-se ainda mais atrativas.

### 3.1.3. Tendência e Desafios Atuais para Indústria de Alumínio

Até meados de 2008, a crescente produção e demanda de alumínio foi favorecida por um mercado altamente aquecido, resultando em sólidos investimentos tanto nas empresas quanto na infra-estrutura dos países. Além disto, a elevada diversidade deste metal criou novas perspectivas para a sua aplicação, alavancando a indústria de alumínio no Brasil e no mundo, tornando este metal um produto de destaque na economia. Entretanto, no final de 2008, uma grave crise econômica afetou diretamente o setor, gerando elevados prejuízos nas empresas e, até o momento, alguns sinais de recuperação da

economia são observados, mas em várias companhias e países, os reflexos desta crise ainda continuam com forte presença.

Assim, como forma de combater o baixo preço do metal imposto pelo mercado, os produtores de alumínio estão trabalhando no sentido de reduzir ao máximo o custo de produção. Para isto, cortes no número de funcionários, fechamento de plantas e redução da produção do metal são algumas das ações adotadas. Entretanto, estas estratégias são eficazes por um curto período e os resultados são percebidos imediatamente. Sendo assim, apenas adotar estas medidas pode gerar graves problemas no futuro já que a empresa deixa de investir em melhorias, novas tecnologias e recursos humanos, ou seja, a companhia estagna no tempo.

Para os próximos anos, a tendência está em conciliar produtividade com baixo custo, meio ambiente e energia. Provavelmente, as empresas que investirem nestes requisitos estarão um passo a frente para o domínio do mercado além de servirem como modelo para outros.

A engenharia de materiais se encaixa perfeitamente nesta estratégia de lucro, meio ambiente e energia. Pode-se citar o uso de materiais para compensações do campo magnético que melhoram a distribuição da corrente elétrica das cubas, reduzindo o consumo de energia; a utilização de materiais projetáveis em fornos de calcinação de leito fluidizado que reduzem o tempo de parada do equipamento [4]; o desenvolvimento de refratários de alto desempenho que proporcionaram ganhos à empresa devido à comercialização do metal no estado líquido [5], entre outros. Portanto, entender como a pesquisa em materiais agrega valor ao processo produtivo da empresa pode ser vital para a continuidade dos negócios.

Neste contexto, os materiais refratários, principalmente aqueles utilizados em fornos de cozimento de anodo podem ser um importante nicho a ser explorado. Sabe-se que a escolha por composições de alto desempenho aumentam a vida útil dos materiais, reduzindo o custo de produção do metal, e que os isolantes refratários possuem uma correlação direta com a economia de energia. Sendo assim, os refratários vão ao encontro das necessidades das

empresas a longo prazo já que podem atuar nas três vertentes: energia, meio ambiente e custo de produção.

## **3.2. Fornos de Cozimento de Anodo**

### **3.2.1. Considerações Gerais**

O desenvolvimento dos fornos de anodo ocorreu no início da década de 70 onde duas tecnologias eram responsáveis pelo cozimento do bloco: o tipo fechado e o aberto. O primeiro, como o próprio nome menciona, é caracterizado pelo uso de tampas no topo do forno que melhoram a eficiência de queima do anodo e reduzem o consumo de combustível. No outro, não há cobertura no topo e o coque fluido fica exposto ao ambiente durante a queima do anodo (detalhes do projeto estão na seção 3.2.2). Portanto, nesta época, era comum a escolha pelo primeiro modelo devido ao menor consumo de combustível e à elevada vida útil dos refratários [6-7]. Entretanto, devido ao elevado investimento inicial para a construção do forno fechado, grande ênfase foi dada ao desenvolvimento do forno aberto. Beach [8] e Gendre [9] citam, respectivamente, o sistema de controle automático do processo e a otimização do projeto do forno como dois importantes avanços obtidos em tal equipamento que contribuíram tanto para a redução do consumo de energia quanto para aumento da vida útil dos materiais. Além disto, relatos industriais também destacaram as boas práticas de operação do forno como um importante aspecto a ser considerado na evolução do sistema [4]. Siljan [3] reforça a importância destes avanços tecnológicos na indústria de alumínio nas últimas décadas, com destaque para refratários com maior qualidade e a otimização do projeto e da operação dos equipamentos, tais como cubas eletrolíticas e fornos de anodo.

Assim, a união da busca por melhores práticas operacionais e o constante progresso tecnológico resultou, já na década de 90, na inversão do cenário: os produtores de alumínio começaram a optar pela construção de fornos do tipo aberto devido ao baixo custo inicial, menor consumo de

combustível além do elevado desempenho dos refratários quando comparado à outra tecnologia [9].

Sabe-se que o custo médio do investimento inicial de um forno de anodo aberto se encontra entre 700 e 1000 US\$ por tonelada de anodo cozido [3]. Considerando uma planta em que milhares de toneladas do bloco são produzidas anualmente (700 anodos / dia) [10], verifica-se a importância deste equipamento no investimento inicial para a construção de uma planta completa de alumínio. Além disto, durante o processo, 15 a 20% do custo de produção do alumínio pode ser atribuído aos gastos relacionados ao anodo, tais como matérias primas, queima do bloco, entre outros [6]. Sendo assim, qualquer esforço em minimizar os custos do forno de anodo pode então gerar consideráveis economias para a empresa.

### 3.2.2. Projeto / Operação

O Consorcio de Alumínio do Maranhão possui três fornos de anodo do tipo aberto que são responsáveis por produzir mais de 200 mil blocos ao ano. O primeiro é composto por 76 seções e em cada uma, há 8 poços que cozem 80 blocos por queima (figura 3.5). O segundo possui 68 seções e o último, 40.

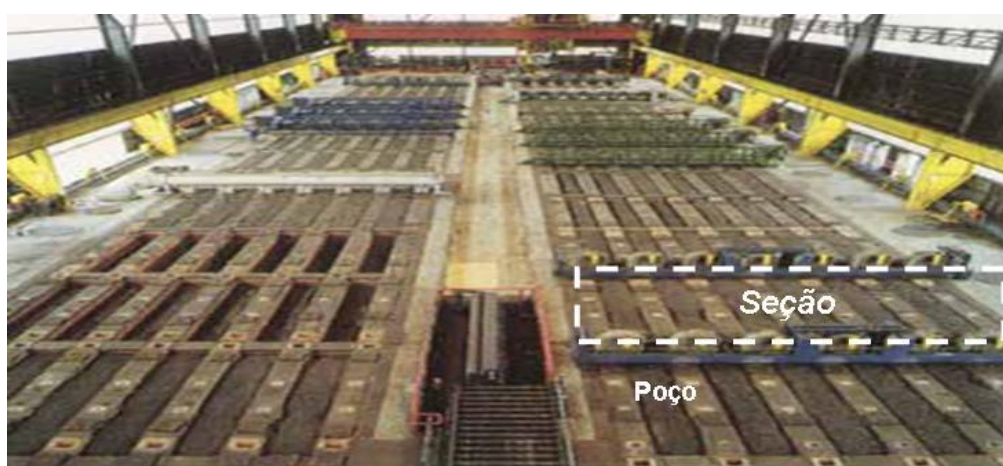


Figura 3.5: Foto ilustrativa do forno de tipo aberto [11].

O projeto da seção consiste em um conjunto de paredes (condutos) que são compostas por tijolos refratários e tem por função limitar fisicamente os

poços onde os anodos são colocados e permitir que o fluxo de calor seja transferido do interior entre estas paredes (câmaras de combustão) para dentro dos poços. Atualmente, cada bloco possui dimensões próximas a 5500 mm x 5500 mm x 700 mm e cerca de 10 anodos são carregados em cada poço por queima [12].

Já nas laterais e no fundo do forno, 3 camadas de isolantes refratários são responsáveis por barrar o transporte de calor para o ambiente (maiores detalhes dos isolantes serão dados nas próximas seções). Desta forma, pode-se afirmar que a estrutura básica do forno de anodo é composto basicamente por materiais refratários.

A primeira operação do equipamento consiste no carregamento dos blocos nos poços, seguido da injeção de partículas de coque para o recobrimento dos anodos com o intuito de evitar suas possíveis oxidações durante a queima, conforme ilustra a figura 3.6.

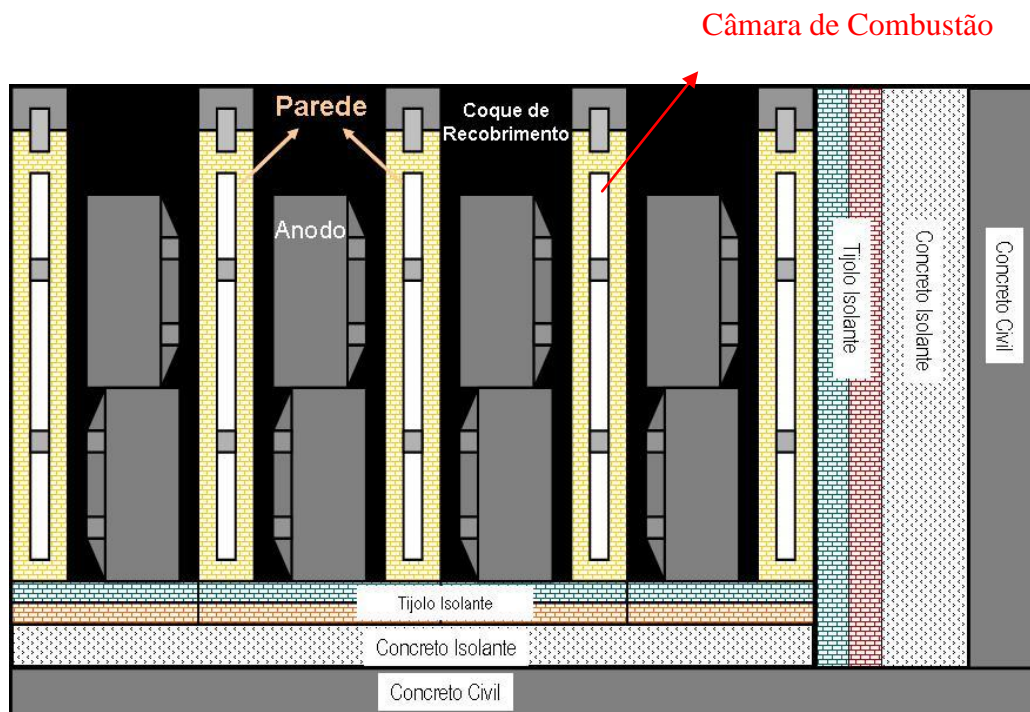


Figura 3.6: Projeto da seção do forno de cozimento de anodo [11].

Assim, com os anodos devidamente alocados, um sistema responsável por suprir calor ao forno, denominado “Fire”, entra em operação. Este é um conjunto composto por 5 queimadores, 3 ventiladores de resfriamento e 1 equipamento de coleta de gases (figura 3.7). Cada constituinte do Fire ocupa uma seção do forno, ou seja, em cada queima, o sistema ocupa 15 seções ao todo sendo, 3 para o pré-aquecimento, 5 para a queima onde há 5 queimadores e 7 para o resfriamento (3 ventiladores). Portanto, na região de pré-aquecimento há apenas o sistema de coleta de gases e, na zona de resfriamento, 4 seções não possuem qualquer equipamento e são resfriadas naturalmente.

Embora na região de pré-aquecimento do forno não se observe a presença de queimadores, o calor oriundo desta região realizará o pré-aquecimento dos blocos por meio da diferença de pressão no sistema, ou seja, nas seções que antecedem os queimadores, um equipamento provoca uma pressão negativa enquanto, no final do Fire ou durante o resfriamento, ventiladores proporcionam uma pressão positiva. Como resultado, o calor é transferido das regiões de altas temperaturas em direção ao início do Fire.

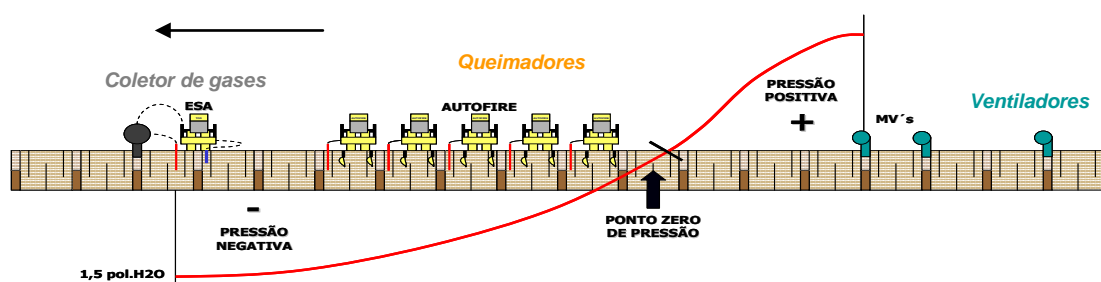


Figura 3.7: Projeto e direção do movimento da unidade da queima (Fire) [11].

Na aplicação, o tratamento térmico do anodo é totalmente controlado pelo movimento do Fire, ou seja, este sistema ao deslocar-se pelo forno efetua primeiramente o pré-aquecimento dos blocos onde ocorre a saída de voláteis do piche (matéria prima do anodo) a temperaturas próximas a 600°C. A etapa seguinte consiste na queima do anodo a temperatura próxima a 1250°C, onde



o bloco adquire as propriedades desejadas. Na fase final, ocorre o resfriamento dos blocos para que sejam então transportados até a Sala de Cubas [11-13]. A velocidade de deslocamento deste sistema é determinada, principalmente, pela demanda de anodos cozidos pela sala de cubas. Geralmente, trabalha-se em um ciclo de produção de 24 horas, ou seja, o anodo verde ao ser carregado nos poços por meio de pontes rolantes permanece 24 horas na primeira seção onde os blocos alcançarão temperaturas próximas a 200°C (figura 3.8). Após 24 horas, o sistema move-se para a próxima seção onde permanece mais 24 horas e a temperatura alcança 400°C. Sendo assim, cada anodo permanece 3 dias na zona de pré-aquecimento, 5 na região de cozimento e 7 dias no de resfriamento. Contudo, a produtividade do forno pode variar segundo as plantas ou demanda. Em épocas de elevada produtividade, trabalha-se com um ciclo inferior a 24 horas mesmo que as propriedades do bloco sejam parcialmente comprometidas, o que reflete a necessidade de sempre atender o cliente, no caso, a sala de cubas.

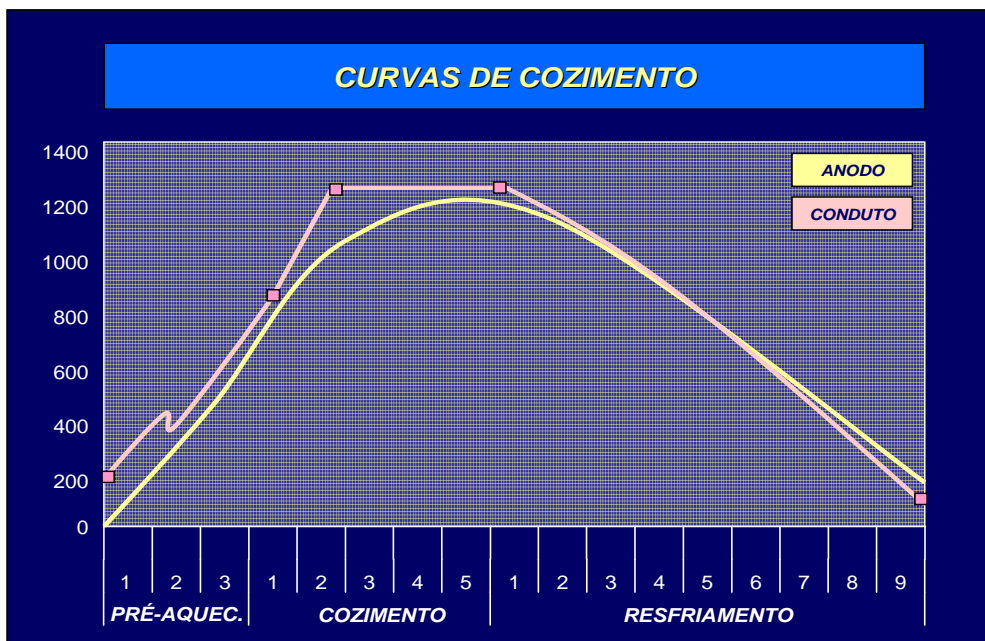


Figura 3.8: Curva de Cozimento do Anodo: temperatura do anodo e do conduto (parede refratária) versus unidade do fire ou dia da queima [11].

Como mencionado anteriormente, apenas a zona de queima do Fire possui queimadores que suprem calor ao forno, sendo que parte da energia térmica proveniente desta região é utilizada para pré-aquecer o anodo verde nas primeiras seções do sistema. Além do combustível, a queima dos voláteis liberados pelo piche durante o cozimento dos blocos exerce papel adicional no suprimento deste calor. Estima-se que 43% da energia térmica total inserida no sistema seja oriunda da combustão destes voláteis [14; 15], ou seja, caso os gases não fossem reaproveitados em energia, certamente a utilização do forno seria questionada devido à busca por sustentabilidade.

No entanto, esta energia adicional tornou-se uma realidade após o desenvolvimento do controle do processo do forno e de novas tecnologias para o Fire, tais como a implementação do controle estatístico do processo, a injeção de combustível bi-pontual, entre outros [16 - 17]. Estes avanços proporcionaram ganhos consideráveis tanto em redução do custo de manutenção quanto em consumo de combustível. Entretanto, é importante destacar o alto custo associado à implementação destas melhorias o que as torna inviáveis em época de crise econômica.

Com isto, tendo em vista que a estrutura do forno de cozimento de anodo é composto basicamente por refratários e o desempenho destes impacta diretamente no custo de manutenção do forno e na qualidade do anodo cozido, observa-se a importância de um estudo aprofundado destes materiais, focando elevada redução de custos e baixo custo de implementação dos projetos. A partir desta apresentação do sistema, o foco seguinte serão os refratários e como estes podem atuar de forma a tornar a indústria de alumínio ainda mais competitiva.

### **3.2.3. Refratários**

#### **3.2.3.1. Refratários Densos**

##### **3.2.3.1.1. Projeto**

No projeto do forno, as paredes dos poços que compõem a seção são principalmente construídas com tijolos refratários densos, sendo duas as classes de materiais usados: “flue wall bricks” ou tijolo estrutural e “tie bricks” ou tijolo de ligação. O primeiro é responsável por construir a parede como um todo, conferindo forma e dimensões necessárias aos poços onde os anodos são carregados. O segundo realiza as funções de interconectar estas paredes, promovendo estabilidade estrutural ao sistema, além de defletir o calor no meio, ou seja, permite a distribuição homogênea da energia térmica ao longo da face da parede (figura 3.9). Diante destas funções, estes tijolos devem apresentar elevada resistência mecânica a alta temperatura, alta resistência a deformação por creep, baixo coeficiente de expansão térmico e alta condutividade térmica [3, 14]. Os tijolos “tie bricks”, além dos requisitos acima, devem ser posicionados adequadamente na parede com o objetivo de promover um fluxo constante de calor ao longo da face da parede, o que reduz o gradiente de temperatura na parede e proporciona blocos mais homogêneos após a queima [18]. Gendre et al [8] cita os ganhos alcançados em energia e vida útil dos refratários devido à mudança apenas no posicionamento dos tijolos “tie brick” nos condutos, indicando que além do projeto do forno requerer inúmeras melhorias, alterações sutis parecem influenciar de forma significativa o desempenho do mesmo.

Contudo, a concepção de dois materiais distintos para a construção da parede parece estar mudando. A busca por simplicidade na instalação e reforma do forno, menor tempo de parada e aspectos de segurança vem obrigando os produtores de alumínio e os fabricantes de refratários a optarem por composições que atendam as duas solicitações distintas, ou seja, materiais atuando como “flue wall” e “tie brick”, simultaneamente.

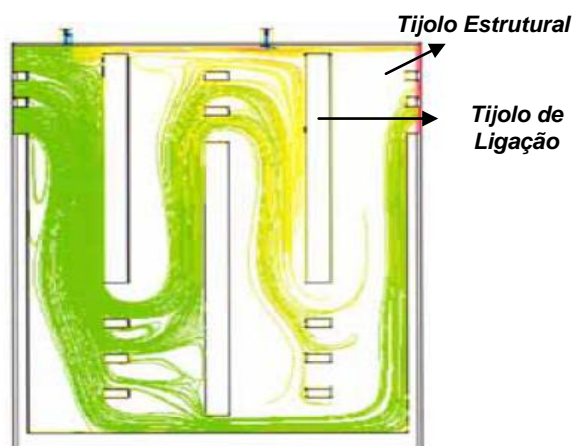


Figura 3.9: Corte transversal da parede refratária: presença de tijolo estrutural e tijolo de ligação [11].

A literatura mostra o desenvolvimento de refratários a partir de matérias primas como andalusita para tal aplicação. De acordo com Carroll e Grobbelaar, este tipo de material possui propriedades termomecânicas elevadas, além de alta condutividade térmica quando comparadas aos refratários processados com matérias primas naturais, tal como chamotes (Tabela 3.1) [4]. Isto pode ser explicado pela presença de grande quantidade de mulita na microestrutura destes materiais, elevando a resistência à deformação por creep e choque térmico [6]. Adicionalmente, o uso de andalusita aumenta a resistência por corrosão pois, a fase líquida presente fica protegida por uma rede contínua da fase mulita. Como resultado, elementos como sódio, flúor presentes no forno não alcançam a fase líquida da microestrutura do tijolo, reduzindo a corrosão [19]. Portanto, fica evidente que a escolha da matéria prima é um aspecto fundamental na busca por refratários de alto desempenho. De acordo com McCollum [14], o controle das impurezas dos tijolos também deve ser efetuado pelo produtor de refratário para evitar a formação de fases de baixo ponto de fusão que reduzem a refratariedade do material. Esta condição também proporciona ao material ganho adicional em resistência ao ataque por álcalis e fluoretos que se encontram presentes no ambiente do forno [20].

Considerando a visão do produtor de alumínio, aspectos econômicos devem ser obrigatoriamente incorporados à seleção dos refratários. Geralmente, matérias-primas mais nobres de baixo teor de impurezas, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e álcalis, apresentam custo superior aos convencionais como chamotes. Além disto, quando se trata de uma planta que consome milhares de toneladas de refratários por ano, a avaliação da empresa de refratários por parte do produtor de alumínio deve ser realizada considerando aspectos de capacidade produtiva, logística e assistência técnica. Portanto, a aquisição de refratários envolve simultaneamente diversas áreas da empresa, tais como compras, operação, logística, pesquisa, entre outros, ou seja, a adequada seleção deste material pode ser considerada como um fator de importância estratégica para a companhia.

Tabela 3.1: Propriedades dos tijolos a base de argila e andalusita [6].

	Unidade	Chamote 1	Chamote 2	Chamote 3	Andalusita
Densidade Aparente	$\text{g/cm}^3$	2,25	2,18	2,14	2,45
Porosidade Aparente	%	17,4	15,3	20,0	15,0
Resistência a Compressão (ambiente)	MPa	40,7	42,5	22,1	60,0
Condutividade Térmica (400°C)	W/mK	2,05	2,04	2,04	2,24
Resistência a Deformação por Fluência (0,2MPa; 1300°C; 50h)	%	0,66	1,50	2,18	0,45

De acordo com a literatura, além das matérias-primas e do processamento, outros 3 parâmetros determinam a vida útil dos tijolos durante a queima do anodo [6; 15; 17]:

1. Práticas operacionais: impactos mecânicos gerados devido ao carregamento e descarregamentos dos anodos nos poços;
2. Condições de queima: as altas temperaturas do forno podem deformar os tijolos devido à formação de fases de baixo ponto de fusão;

3. Ambiente químico do forno: a elevada concentração de elementos deletérios aos tijolos pode acelerar a corrosão dos materiais.

A atuação simultânea destas variáveis pode gerar excessivas trincas nas paredes refratárias, deformação dos condutos, além de interferirem nos aspectos relacionados à operação do forno, tais como carregamento e descarregamentos dos anodos, manutenção da pressão de gases no sistema, entre outros [21]. Portanto, garantir o bom desempenho destes materiais na aplicação é fundamental quando se deseja reduzir custos e evitar paradas não programadas.

Com o intuito de aumentar a vida útil dos tijolos usados em tal aplicação, uma rota técnica foi então definida. Em uma primeira etapa, a caracterização de vários tijolos refratários comerciais foi realizada para a escolha da composição que apresentasse o melhor custo-benefício. Em seguida, entender os motivos pelos quais os refratários não apresentaram a vida útil prevista pelo produtor de alumínio.

#### **3.2.3.1.2. Seleção e Qualificação dos tijolos densos**

Geralmente, a seleção de refratários ocorre por meio da comparação das fichas técnicas dos produtos oferecidos pelas empresas. Entretanto, em muitos casos, estes apresentam melhorias ou deficiências que não são refletidas nas fichas e, portanto, os valores ficam defasados o que torna a caracterização dos materiais em laboratório essencial para a escolha da melhor composição. Adicionalmente, estes documentos também apresentam limitação de informações o que contribui para uma avaliação incompleta dos materiais.

Sendo assim, para uma adequada qualificação dos refratários, primeiramente, é necessário entender como ocorre a operação do forno a fim de verificar quais as solicitações a que estes materiais estão sujeitos. A partir destas informações e dos trabalhos publicados na literatura, pode-se então correlacionar a propriedade e a aplicação [6, 14]:

- Fluência: a elevada altura da parede (5 metros) causa uma tensão de compressão a alta temperatura nos tijolos, tornando esta propriedade fundamental para a caracterização;
- Condutividade térmica: a energia térmica é transferida através da parede em direção ao anodo. Portanto, busca-se maximizar o transporte de calor com o intuito de aumentar a qualidade do produto cozido;
- Resistência mecânica a alta temperatura: a inadequada operação de carregamento e descarregamento dos anodos nos poços causa impactos mecânicos que danificam a estrutura da parede. Sendo assim, busca-se maximizar esta propriedade no tijolo;
- Choque térmico: durante a operação do forno, os refratários estão sujeitos a ciclos de aquecimento e resfriamento que podem causar tensões térmicas. Com isto, composições que possuam elevada resistência ao choque térmico são essenciais para evitar trincas nos materiais.
- Estabilidade volumétrica: a seção é desenhada de forma que toda a estrutura do forno seja volumetricamente estável. Isto ocorre, pois, qualquer alteração na dimensão dos refratários pode prejudicar as práticas operacionais, aumentando o custo do processo.
- Corrosão: o ambiente do forno possui vários elementos deletérios aos tijolos como flúor, sódio, entre outros. Sendo assim, os tijolos devem apresentar elevada resistência ao ataque químico para evitar falhas prematuras e, portanto, as suas substituições.

Entretanto, caracterizar os refratários densos utilizando apenas as propriedades mencionadas nas fichas técnicas não parece ser adequado devido à elevada complexidade do projeto e da operação do forno. Como exemplo, pode-se citar os tijolos encontrados próximos aos queimadores que devem suportar as altas temperaturas da região e, com isto, o ensaio de refratariedade sob carga torna-se essencial para a seleção. Portanto, outros

testes podem ser adicionados na caracterização: análise química, difração de raios X, porosidade e densidade aparente, resistência mecânica a temperatura ambiente, permeabilidade, e coeficiente de expansão térmica. Estes ensaios adicionais conferem ganhos em conhecimento do material refratário analisado o que torna a seleção ainda mais adequada e próxima às condições de aplicação.

Do ponto de vista do usuário de refratário, alguns importantes pontos merecem ser adicionados na seleção como requisitos para a escolha da composição com melhor custo-benefício: 1) custo para aquisição destes materiais já que, provavelmente, os materiais que obtiverem alto desempenho, terão também preços elevados devido ao uso de matérias primas nobres ou processamento diferenciado; 2) parâmetros como a logística em transportar os materiais, armazenagem e instalação destes devem ser detalhadamente discutidas com o produtor de refratário devido à elevada substituição dos tijolos durante o ano, ou seja, em caso de reparos não programados, o fornecedor de refratário deve estar disponível para atender às necessidades do cliente.

#### **3.2.3.1.3. Análise Post Mortem**

A segunda fase da rota técnica em busca do aumento da vida útil dos tijolos é caracterizada pelo entendimento das causas que levam os materiais a apresentarem uma falha prematura, ou seja, os motivos pelos quais os refratários são substituídos antes do tempo previsto.

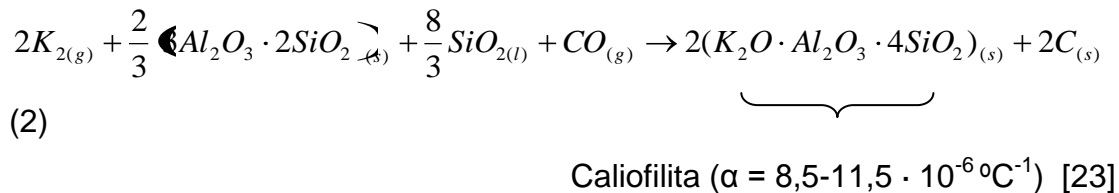
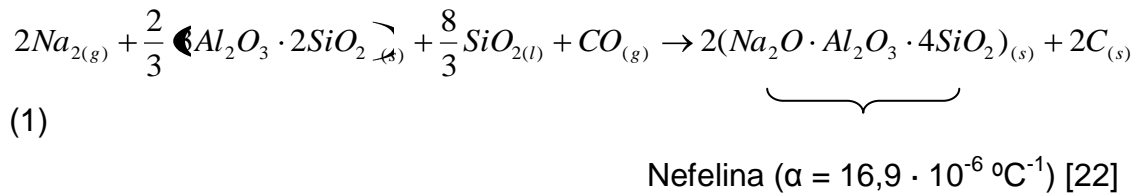
A experiência prática mostra que o ataque químico dos tijolos é o principal parâmetro usado pelos produtores de alumínio para a sua substituição. Sendo assim, uma revisão dos principais elementos encontrados no ambiente do forno bem como as suas reações com a microestrutura do tijolo será apresentada.

Em fornos de cozimento de anodo, 5 elementos presentes no sistema podem reagir com os refratários: álcalis, óxido de ferro, enxofre, flúor e monóxido de carbono [6, 14] .



## ÁLCALIS

As fontes de óxido de sódio e óxido de potássio incluem o tijolo refratário, o combustível utilizado, o coque de recobrimento e, principalmente, o anodo reciclado ou “butts” [6, 14, 19]. As reações entre os álcalis e a microestrutura do refratário são apresentadas a seguir:



Vários autores sugerem que o mecanismo de ataque por álcalis em refratários silico-aluminosos varia com o teor de alumina dos materiais [24-26]. Para uma quantidade de alumina correspondente aos tijolos argilosos, aproximadamente 50%-p, o sódio gasoso reage com a microestrutura do tijolo, decompondo a mulita para formar nefelina e carbono sólido a 1300°C (equação 1), que é a temperatura de operação do forno. Esta reação é acompanhada por uma expansão volumétrica de 10%, gerando tensões e, conseqüentemente, trincas nos tijolos [25, 27]. Adicionalmente, ocorre a deposição de carbono nos poros dos materiais, gerando tensões mecânicas que danificam a estrutura do tijolo.

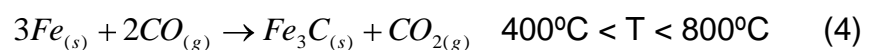
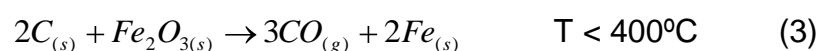
A reação entre potássio e tijolos silico-aluminosos é bastante conhecida pela literatura. Primeiramente, o vapor de potássio penetra no refratário e reage preferencialmente com a matriz e a fase líquida presentes na microestrutura. Com isto, trincas que reduzem a vida útil dos materiais são geradas devido à formação de uma nova fase expansiva, caliofilita [24, 26, 28]. Adicionalmente, a deposição de carbono nos poros também é observada, aumentando o dano nos materiais (equação 2).

Sendo assim, uma alternativa para se aumentar a vida útil dos materiais está no aumento da resistência mecânica dos tijolos. Desta forma, ao longo da operação do forno, mesmo ocorrendo a corrosão nos refratários, a geração de trincas seria menor devido a maior rigidez da estrutura. É importante destacar que, neste caso, as tensões geradas pelas reações devem ser menores que a resistência mecânica dos materiais. Outra sugestão está no aumento do teor de alumina na composição do refratário e, conseqüentemente, redução da quantidade de sílica livre disponível para as reações (equações 1 e 2). Entretanto, alguns autores comentam que o ataque por álcalis em refratários de alta alumina geram como produto da reação a  $\beta$ -alumina que é uma fase expansiva (17% em volume) [25-26]. Experimentos industriais provam o contrário devido à elevada resistência química destas composições durante a aplicação. Provavelmente, isto está relacionado à menor cinética das reações em refratários de alta alumina [29].

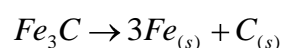
### ÓXIDO DE FERRO

De acordo com o Diagrama de Ellingham [30], sob determinada pressão parcial de  $O_{2(g)}$  e temperaturas acima de  $300^{\circ}C$ , a presença de carbono e óxido de ferro induz a formação de monóxido de carbono devido à elevada afinidade do carbono com o oxigênio. Com isto, o óxido de ferro é reduzido, gerando ferro metálico e monóxido de carbono, uma simples reação de oxi-redução (equação 3).

Entre  $400^{\circ}C$  e  $800^{\circ}C$ , este ferro metálico livre irá reagir com o monóxido de carbono da atmosfera, formando dióxido de carbono e carbetos de ferro. Este, por sua vez, pode ser dissociado em carbono sólido e ferro metálico, conforme mostra a equação 4 [29, 31-32].



↓



Portanto, o óxido de ferro atua como catalisador para a deposição de carbono no tijolo, prejudicando o desempenho do material. Considerando que o refratário é o responsável por suprir este componente no sistema, destaca-se a procura por composições que possuam baixo teor de óxido de ferro a fim de minimizar a formação de carbono sólido no tijolo. Serra et al recomenda a escolha por composições contendo teores de óxido de ferro abaixo de 0,2%-p para aplicações envolvendo tal mecanismo de deterioração em refratários, tal como as Unidades de Craqueamento Catalítico de Petróleo [33].

### ENXOFRE

A corrosão dos tijolos por  $\text{SO}_x$  segue um comportamento linear entre a concentração de  $\text{SO}_{x(g)}$  no refratário e o seu “dew point” ou ponto de orvalho (temperatura na qual o gás se transforma em um líquido), conforme ilustra a figura 3.10.

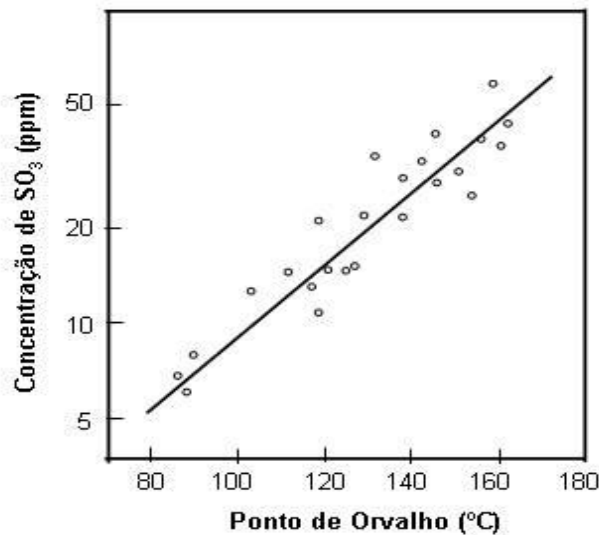


Figura 3.10: Concentração de enxofre (ppm) versus ponto de orvalho do enxofre (°C) em que há transformação do  $\text{SO}_{3(g)}$  em  $\text{SO}_{3(l)}$  [29].

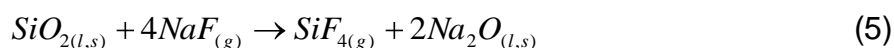
Primeiramente, o enxofre gasoso penetra nos poros dos tijolos e é oxidado, gerando  $\text{SO}_x$ . Durante a operação do forno, um aumento na concentração deste óxido é observado, afetando o seu ponto de orvalho. Por

exemplo, a 1000°C, quando o teor local de enxofre for maior que 650ppm, o gás transforma-se em líquido que, por sua vez, preenche os poros do tijolo e reage com o vapor d'água presente na atmosfera. A alta temperatura, esta reação gera como produto, o ácido sulfúrico que corrói a microestrutura do material. Além disto, a presença de Na<sub>2</sub>O e SO<sub>x</sub>, simultaneamente, gera Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com aproximadamente 10 moléculas de água combinada. Em ciclos de aquecimento e resfriamento sob longos períodos, a água é perdida e recuperada, repetidamente, causando tensões e, conseqüentemente, trincas nos tijolos [29].

Portanto, como forma de minimizar o ataque por enxofre no refratário, é essencial reduzir o teor deste elemento no meio a fim de evitar a formação de ácido sulfúrico. No entanto, a origem deste componente dentro do forno ainda não está totalmente clara. Provavelmente, as principais fontes de enxofre são o combustível e o coque fluido mas, estas hipóteses devem ser investigadas.

## FLÚOR

O anodo reciclado usado como matéria prima do anodo verde pode ser citado como a principal fonte de flúor dentro do forno [6]. Primeiramente, este elemento é vaporizado a temperaturas próximas a 1260°C. Com isto, o gás flúor reage com a sílica livre presente na microestrutura do refratário, gerando SiF<sub>4(g)</sub>, conforme a equação 5 [29]. Durante a operação do forno este gás é liberado da estrutura do tijolo, criando micro-trincas e poros que reduzem a vida útil dos materiais. Adicionalmente, é possível observar a formação de óxido de sódio, um elemento deletério ao refratário, como apresentado anteriormente.



Portanto, a operação de limpeza do anodo reciclado torna-se fundamental quando se busca minimizar a formação de SiF<sub>4(g)</sub> e, subseqüente, trincas nos tijolos. Por outro lado, uma limpeza adequada do “butts”, provavelmente aumenta o custo de produção do anodo devido à necessidade de equipamentos especializados e mão de obra qualificada. Neste sentido, um

balanço entre a intensidade do ataque químico nos tijolos e o gasto com a operação de limpeza do anodo reciclado deve ser efetuado de forma a verificar se esta realmente contribui para a redução do custo de manutenção do forno devido à menor substituição dos refratários.

### MONÓXIDO DE CARBONO

Em uma atmosfera redutora como observada em fornos de cozimento de anodo, a uma dada temperatura e pressão parcial de oxigênio, o carbono oriundo do coque fluido e do anodo verde reage com o oxigênio do sistema, gerando monóxido de carbono. Como verificado anteriormente, trincas resultantes da formação de fases com coeficientes de expansão térmica distintos e do desenvolvimento de componentes indesejáveis na microestrutura como o ácido sulfúrico e o  $\text{SiF}_{4(g)}$ , aumentam a área superficial disponível para a penetração de  $\text{CO}_{(g)}$  no tijolo. Como resultado, há formação de carbono sólido nos poros do material e, portanto, novas trincas são geradas (figura 3.11). Esta reação é conhecida como “Reação de Boudouard”, conforme ilustra a equação 6.

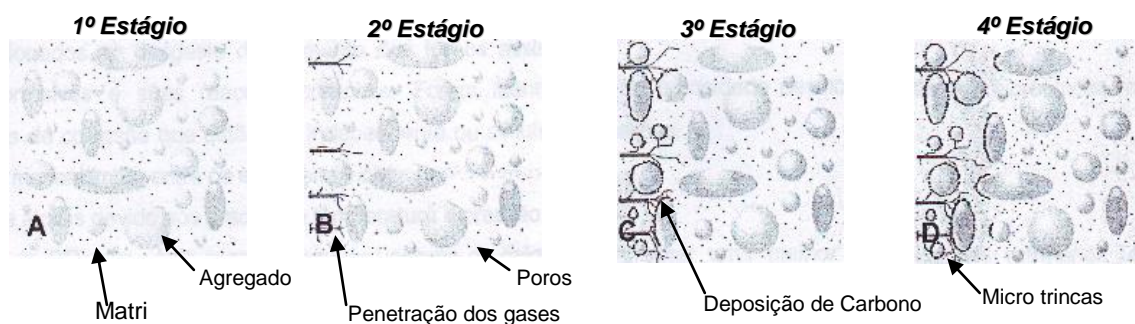
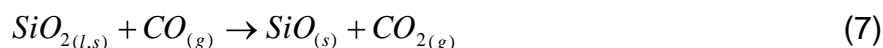


Figura 3.11: Ataque por monóxido de carbono em refratários [25].

Adicionalmente a esta, outra reação é observada a elevadas temperaturas. A sílica livre presente no tijolo reage com o monóxido de carbono do ambiente, gerando monóxido de silício e dióxido de carbono (equação 7).

Este consumo da sílica modifica a microestrutura original do refratário, prejudicando o seu desempenho a alta temperatura.



Entretanto, as reações nos tijolos não ocorrem individualmente como descrito acima. De acordo com Pringent et al., o óxido de sódio reage com a fase líquida, reduzindo a sua viscosidade. Devido à forças de capilaridade, este fluido penetra na microestrutura do refratário, acelerando outras reações químicas como o ataque por flúor e enxofre, a deposição de carbono nos poros bem como a redução da sílica [19]. Sendo assim, verifica-se a complexidade em minimizar a corrosão nos refratários, o que torna a busca por composições otimizadas de refratários ainda mais importante.

Adicionalmente, verifica-se a escassez de informação na literatura em relação à influência do anodo verde e do coque de recobrimento (coque fluido) na intensidade de corrosão dos tijolos. Como mencionado anteriormente, o anodo reciclado é um dos principais responsáveis por suprir sódio e flúor ao forno, entretanto, ainda não está claro se esta matéria prima e o coque fluido podem inserir outros elementos prejudiciais aos refratários dentro do sistema. Desta forma, compreender como o ambiente do forno impacta na vida útil dos refratários pode ser um diferencial na busca por redução do custo de manutenção do forno (maiores detalhes na seção 5.2).

### **3.2.3.2. Refratários Isolantes**

#### **3.2.3.2.1. Projeto e Seleção de Materiais**

O revestimento térmico do forno da Alumar é construído por meio de 3 camadas de isolantes, sendo duas de tijolos e uma de concreto tanto na lateral quanto no fundo (figura 3.12). A composição do concreto utilizado é o mesmo para todas as regiões do forno, porém, a lateral é composta por tijolos de densidade 0,8 e 0,6g/cm<sup>3</sup>, enquanto o fundo possui apenas tijolos de 1,0g/cm<sup>3</sup>.

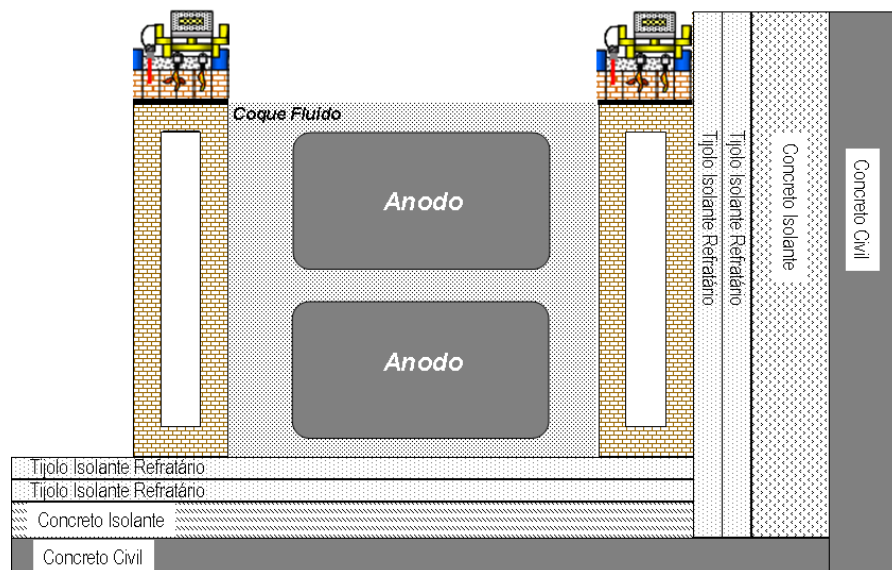


Figura 3.12: Figura ilustrativa do revestimento térmico do forno da Alumar [11].

A experiência prática mostra que estes materiais não estão sujeitos às mesmas solicitações que os tijolos que compõem as paredes das seções, ou seja, não apresentam danos como ataque químico ou impactos mecânicos. Por isto, a vida útil destes refratários pode ultrapassar 200 ciclos de queima ou 7 anos sem necessidade de substituições.

Geralmente, estes materiais são caracterizados por uma elevada porosidade (>70%) e baixa condutividade térmicas (<0,3W/mK) [3] o que confere as propriedades ideais para atuarem como isolantes térmicos. Além disto, requisitos como elevada refratariedade sob carga, estabilidade dimensional, alta resistência a deformação por creep e elevada resistência a alta temperatura devem ser adicionados à etapa de seleção dos mesmos com o intuito de fornecer um conhecimento mais profundo entre as solicitações durante a aplicação e as propriedades dos materiais.

Yurkov et al [34] comenta as diferentes classes de isolantes para equipamentos a alta temperatura, no caso, cubas eletrolíticas: 1) materiais a base de diatomáceas na qual a microestrutura dos refratários é predominantemente caracterizada por poros pequenos (0,005 – 0,01mm), conferindo assim baixa condutividade térmica; 2) perlita como matéria prima aos refratários que podem alcançar elevada refratariedade (>1200°C) e baixa condutividade térmica; 3) refratários constituídos por vermiculita que ao

expandirem durante o tratamento térmico conferem ao produto o comportamento necessário a serem aplicados como isolantes até temperaturas próximas a 1000°C; 4) materiais contendo silicato de cálcio (mistura de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ ) que possuem um processamento diferenciado e apresentam baixos valores de condutividade térmica [35].

De acordo com Shpir'ko et al [36], para a escolha das matérias primas dos isolantes vários fatores devem ser cautelosamente considerados pelo produtor de refratário, tais como a disponibilidade de matéria prima e local de origem, características do material, tipo de processamento do refratário, além de aspectos ambientais devido à geração de resíduos durante a fabricação do isolante. Além disto, este trabalho mostrou a possibilidade da adição de algumas escórias metalúrgicas na composição de isolantes. No entanto, ainda não há relatos de sucesso pelo uso destes refratários em equipamentos expostos à alta temperatura.

A literatura ainda mostra a elevada importância tecnológica atribuída aos isolantes refratários na conservação de energia. Tozawa relata o potencial energético voltado à indústria siderúrgica, principalmente por meio da redução das perdas térmicas nos fornos. Para isto, este autor destaca o desenvolvimento de isolantes refratários de ultra-baixa condutividade térmica que podem ser utilizados tanto para tal aplicação quanto para outros setores da economia que envolvem alta temperatura [37].

Na indústria de alumínio, o desenvolvimento de novas tecnologias para o processo também permitiu consideráveis economias em energia e ganhos em produtividade. Entretanto, estas melhorias de processo parecem alcançar o seu limite o que coloca novamente os materiais refratários em posição de destaque em relação à redução do consumo de energia [38]. Como exemplo, pode-se citar a tecnologia de transporte de alumínio líquido na qual o metal é vendido no estado líquido e, portanto, uma considerável economia de energia por parte do cliente é obtida, já que não há necessidade de reaquecimento do metal. Isto só foi possível devido ao desenvolvimento de materiais refratários termodinamicamente estáveis em contato com alumínio e que possibilitassem a máxima redução da perda de calor dos cadinhos [39].



Com isto, os isolantes refratários parecem ter um papel estratégico nas indústrias de base, pois, estes atuam diretamente em energia e, portanto, na sustentabilidade das unidades. Assim, seleccioná-los adequadamente pode ser considerado como uma importante tarefa no processo produtivo, principalmente, em um equipamento onde o consumo de combustível chega a níveis próximos a 22 milhões de litros por ano, como nos fornos de anodo.

### 3.2.4. Conservação de Energia

Conforme mencionado, parte do calor é gerado por meio da combustão do óleo diesel, sendo consumidos 550 litros de combustível por hora na planta. À temperaturas próximas a 400°C, haverá a saída de voláteis do piche no anodo que servirão de combustível adicional para a queima dos blocos [15, 40].

Assim, após a etapa de combustão, parte da energia térmica será transferida aos blocos e parte será dissipada ao ambiente. Como forma didática para o entendimento deste fluxo de calor, 4 vertentes foram então definidas (figura 3.13) e, para cada uma, uma descrição da teoria é apresentada:

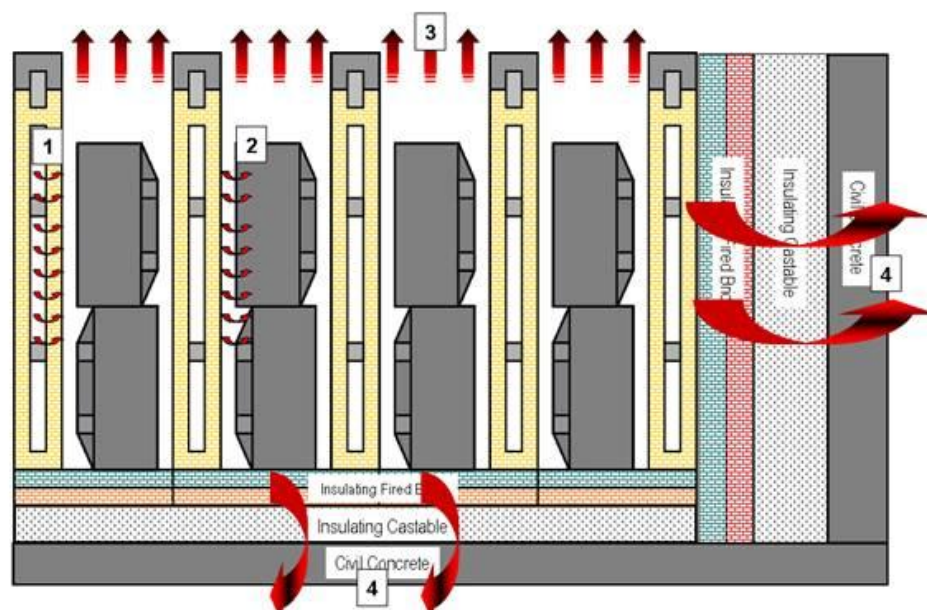


Figura 3.13: Etapas de Transporte de Calor dentro da Seção dos Fornos de Anodo.

### 3.2.4.1. Aquecimento da parede refratária

Em uma primeira etapa, o calor gerado será utilizado para aquecer os refratários que compõem as paredes das seções, conforme mostra a figura 3.14. É desejável que este procedimento seja realizado o mais rápido possível para que haja menor consumo de energia nesta fase.

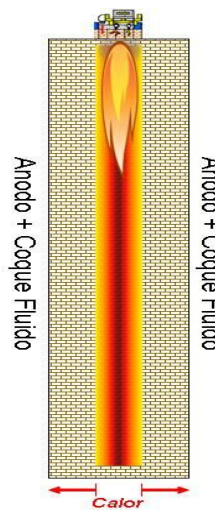


Figura 3.14: Esquema do fluxo de calor dos queimadores ao refratário.

O aquecimento da parede ocorre no estado transiente, ou seja, a temperatura da mesma varia com tempo e em apenas uma dimensão, conforme ilustra a figura 3.14. A base teórica para tal comportamento é baseada na lei de Fourier, na qual a quantidade de calor transferido é dependente da condutividade térmica do material,  $k$ , [W/mK], do gradiente de temperatura do material,  $dT$ , [K] e da dimensão,  $dx$ , [m], no caso, a espessura da parede.

$$q = k \frac{dT}{dx} \quad (8)$$

Para o regime transiente e unidirecional, efetua-se, primeiramente, o cálculo de coeficiente de Biot que nos fornece a direção para o cálculo o tempo de aquecimento da parede, conforme a equação 9.

$$Bi = h \frac{V/A}{k}, \quad (9)$$

onde,  $h$  [W/m<sup>2</sup>K] é o coeficiente de transferência de calor superficial e depende da composição do material e do mecanismo de transporte de calor por condução;  $V$  é o volume em m<sup>3</sup> e  $A$  é a área em m<sup>2</sup> e  $k$  a condutividade térmica do tijolo [W/mK].

Se o valor de Biot for menor que 0,1, a seguinte equação é utilizada para o cálculo:

$$\frac{T_o - T_\infty}{T_i - T_\infty} = e^{\left(\frac{hA}{\rho c V}\right)t}, \quad (10)$$

onde,  $T_o$  é a temperatura da parede a uma dada espessura [°C],  $T_\infty$  é a temperatura do ambiente que aquece a parede [°C] e  $T_i$  é a temperatura inicial da parede [°C];  $\rho$  é a densidade do tijolo [g/cm<sup>3</sup>];  $c$  é o calor específico de material [cal/kg°C] e  $t$  é o tempo [s].

Se o Biot for maior que 0,1, utilizam-se as cartas de Heisler (figura 3.15) que são ábacos que facilitam o cálculo de tempo de aquecimento da parede. Estes gráficos são soluções de séries infinitas complexas, onde se obtém os valores de  $Bi^{-1}$ ,  $\theta$  e  $Fo$ .

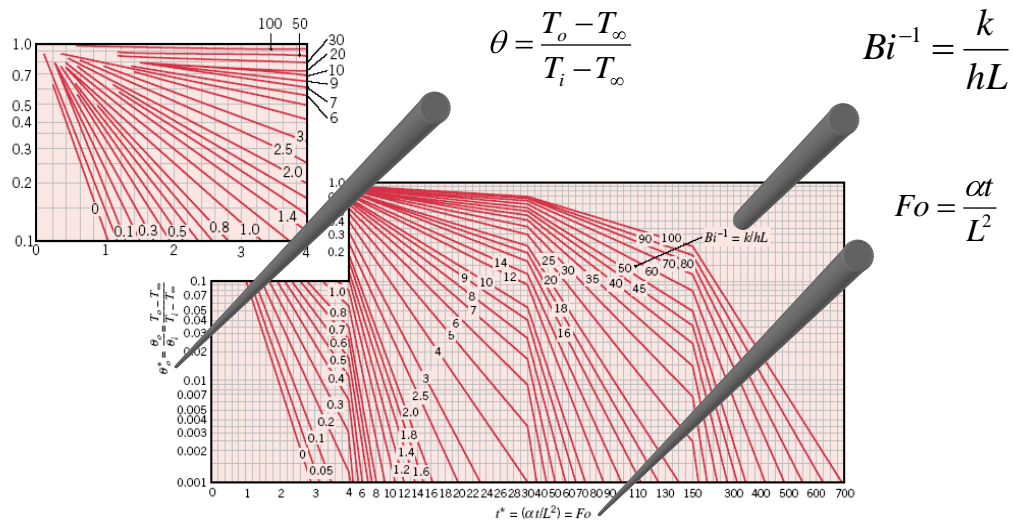


Figura 3.15: Cartas de Heisler [30].

Portanto, verifica-se na figura 3.15 a dependência do tempo ( $t$ ) de aquecimento da parede com relação às propriedades térmicas dos tijolos refratários, tais como a condutividade térmica e a difusividade térmica [41-43]. Adicionalmente, observa-se uma correlação direta entre este tempo e a espessura do refratário, o que concorda com a literatura, onde uma possível mudança na espessura do tijolo de 110 mm para 100 mm reduz o consumo de combustível em 90MJ por tonelada de anodo cozido [40].

### 3.2.4.2. Transferência de calor da parede ao anodo

Em uma segunda etapa, o fluxo de energia térmica segue da parede ao anodo por meio de três mecanismos: por condução das partículas do coque de recobrimento e por radiação do coque devido à elevada temperatura do meio [41-43].

Uma analogia simplificada deste fluxo pode ser efetuada por um sistema de circuito elétrico, conforme mostra a figura 3.16. Considera-se como sistema ideal, um circuito onde não há resistências elétricas pelo caminho do fluxo. No caso estudado, o calor total ( $Q_{\text{total}}$ ) oriundo da queima do combustível é dissipado no coque por meio de duas resistências térmicas antes de alcançar o anodo, onde  $r_1$  é a condução e  $r_2$  a radiação entre as partículas de coque de

recobrimento. Com isto, para otimizar o fluxo de calor até o anodo, busca-se a minimização de cada resistência térmica.

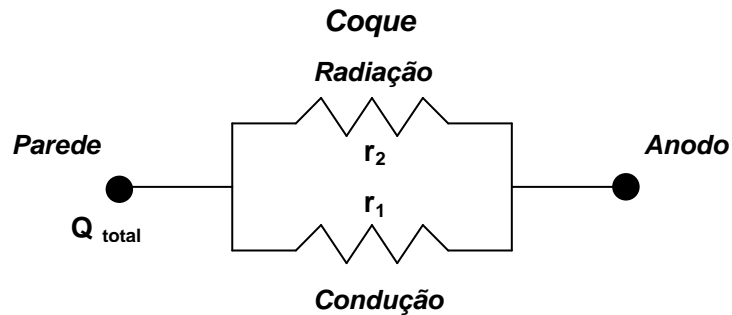


Figura 3.16: Analogia da transferência de calor por um circuito elétrico.

Para o mecanismo de condução, a base teórica utilizada é a Lei de Fourier, conforme descrito na equação 8. Sabe-se que o empacotamento de partículas do coque de recobrimento no forno influencia a sua condutividade térmica. Portanto, o termo mais apropriado seria condutividade térmica efetiva ou aparente. Este parâmetro considera a associação da condutividade térmica das partículas de coque e dos vazios deixados quando a distribuição das partículas não é otimizada.

Já o cálculo da energia por radiação depende da emissividade do material ( $\epsilon$ ), da constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ ), da área exposta ( $A$ ) em  $\text{m}^2$  e das temperaturas da parede ( $T_s$ ) e do anodo ( $T_{viz}$ ) (K). De acordo com Incropera et al [41], a equação que rege este mecanismo pode ser expressa por:

$$q_{rad} = \epsilon \sigma A (T_s^4 - T_{viz}^4) \quad (11)$$

### 3.2.4.3. Perda de calor pelo topo do forno

Por se tratarem de fornos do tipo aberto, na Alumar o ambiente fica em contato direto com o coque de recobrimento, contribuindo para uma intensa troca térmica entre os meios. Com isto, elevada quantidade de calor deve ser fornecida ao sistema a fim de compensar estas perdas.

A partir da literatura, observam-se dois mecanismos de transporte de calor que podem atuar na dissipação de energia pelo topo do equipamento: convecção devido à troca de calor do coque com o ar do ambiente e radiação, dependendo da temperatura do coque [42-43]. O primeiro depende basicamente das características do meio ambiente e da diferença de temperatura do ar e do coque, conforme ilustram as equações 12 e 13 [44, 45].

$$q_{\text{conv}} = h_{\text{conv}} A (T_s - T_{\infty}) \quad (12)$$

$$h_{\text{conv}} = -0,244 \cdot V_{\text{ar}}^2 + 4,2195 \cdot V_{\text{ar}} + 6,0506 \quad (13)$$

onde,  $h_{\text{conv}}$  é o coeficiente de convecção forçada [W/mK];  $A$  é a área que perda energia [m<sup>2</sup>];  $T_s$  é a temperatura da superfície do coque e  $T_{\infty}$ , a temperatura do ambiente e  $V_{\text{ar}}$  é a velocidade do ar no ambiente [m/s].

Na radiação, parâmetros como coeficiente de Stefan-Boltzmann, emissividade do coque além da temperatura do meio e da superfície são inclusos no cálculo (equação 11).

Entretanto, na literatura, observa-se a escassez de informação para minimizar estas perdas de energia térmica no forno. Como mencionado anteriormente, avanços significativos foram alcançados no desenvolvimento do processo do forno, no entanto, melhorias ou ações que visam reduzir o calor perdido no ambiente são colocadas em segundo plano devido à falta de conhecimento no assunto e, em muitos casos, ocorre priorização pela produtividade por parte da empresa.

### 3.2.4.3. Perda de calor pela lateral e fundo do forno

Além do topo, outros dois setores permitem liberação de energia térmica ao ambiente: a lateral e o fundo do forno. Neste caso, camadas de revestimento isolante são projetadas de forma a barrar o transporte de calor e conservar energia dentro do sistema.

Geralmente, o fluxo térmico ou o transporte de calor ocorre no estado estacionário, ou seja, a queda de temperatura ao longo do revestimento é constante. Pela lei de Fourier, observa-se que o fluxo de calor por tempo,  $Q$ , [W], é função da área,  $A$ , [m<sup>2</sup>], do gradiente de temperatura,  $dT/dS$ , [K/m] e da condutividade térmica do revestimento,  $k$ , [W/mK] (equação 14). O sinal negativo é consequência do fato que o calor é transmitido da região de maior temperatura para menor [41].

$$Q = -KA \frac{dT}{dS} \quad (14)$$

Considerando uma parede plana e bidimensional, o resultado da integração da equação 14 pode ser dado como:

$$Q = -KA \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta x} \quad (15)$$

onde,  $\Delta x$  é a espessura da parede, [m], e  $T_2$  e  $T_1$  são as temperaturas da parede, [K], conforme a figura 3.17.

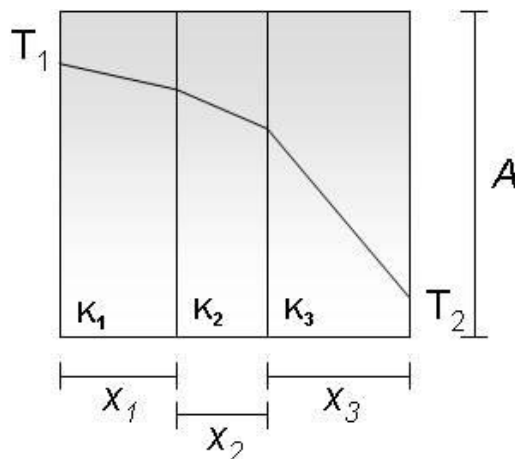


Figura 3.17: Perfil Térmico do Revestimento contendo 3 camadas.

O parâmetro  $\Delta x/K_A$  é denominado resistência térmica ( $R_T$ ). Para parede plana, esta variável é calculada segundo a equação abaixo:

$$R_T = \frac{1}{h} + \left[ \frac{\Delta x_1}{K_1} + \frac{\Delta x_2}{K_2} + \frac{\Delta x_3}{K_3} + \frac{\Delta x_n}{K_n} \right], \quad (16)$$

onde,  $h$  é o coeficiente de transferência de calor em  $\text{Kcal} / \text{m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$ . Para a lateral do forno, os mecanismos de condução e convecção são predominantes, enquanto, no fundo, apenas a condução já que abaixo da estrutura do forno, solo é o único meio encontrado.

### 3.3. Visão Crítica da Literatura

Devido à importância estratégica que os fornos de cozimento de anodo possuem na indústria de alumínio, pesquisas em desenvolvimento de novas tecnologias para o processo do forno bem como de refratários de alto desempenho foram realizados e possibilitaram tanto reduções no consumo de combustível do sistema, quanto no aumento de vida útil dos tijolos. Entretanto, observa-se que pouco enfoque é dado aos refratários isolantes e como, por meio destes materiais, pode-se efetivamente reduzir o consumo de energia do forno. Provavelmente, isto ocorre devido à complexidade do assunto, visto que a multidisciplinaridade entre engenharia de materiais, engenharia química, práticas operacionais, literatura e processo deve ser levada em consideração para se obter os avanços desejados.

Adicionalmente, observa-se a escassez de informação ou conhecimento em correlacionar a teoria com a aplicação, ou seja, como transformar em números precisos (por exemplo, potencial de redução de custo de um determinado projeto) a pesquisa realizada em escala laboratorial. Novamente, isto ocorre devido à elevada quantidade de variáveis presentes no meio o que dificulta a análise do problema.

No entanto, mesmo com inúmeras desvantagens, a pesquisa fundamentada na teoria com foco em aplicação pode ser considerada como uma abordagem bastante precisa na resolução de problemas práticos devido à união de várias fontes de informações como literatura, práticas operacionais,



laboratório, entre outros. Portanto, aliar estas abordagens com ferramentas de análise de projeto, como a análise sistêmica, pode gerar “insights” que ao se tornarem em ações podem efetivamente aumentar a competitividade da empresa.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visa o entendimento sistêmico do forno de anodo considerando os refratários densos e sua análise post mortem, os refratários isolantes e os aspectos de transferência de calor. A descrição de cada abordagem é apresentada a seguir:

### 4.1. Seleção e Qualificação dos Refratários Densos

A seleção de materiais refratários consistiu da análise dos seguintes aspectos: revisão bibliográfica sobre o assunto, entendimento do processo, das práticas operacionais do forno e ensaios laboratoriais de 7 composições comerciais de tijolos refratários densos tanto para o tijolo estrutural quanto para o tijolo de ligação. Por meio do conhecimento gerado pela associação destas informações, uma classificação de desempenho entre os materiais analisados de 5 empresas de refratários foi realizado e, por fim, verificou-se quais materiais estão aptos a suportar as solicitações impostas na aplicação e quais os mais adequados para um novo projeto de revestimento visando a economia de energia.

Para isto, os seguintes ensaios foram realizados com o intuito de caracterizar tecnicamente as composições de tijolos comerciais:

1. Porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA): o ensaio segue a norma ASTM C830 em que 5 amostras de  $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$  de cada composição são pesadas a seco e, após esta medida, estas são mergulhadas em água e submetidas ao vácuo por 1,5h. Com isto, mediu-se o peso imerso e peso úmido das amostras e por meio destes resultados, calculou-se a porosidade (%) e a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ), segundo as equações:

$$PA = \left( \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

$$DA = \left( \frac{P_s}{P_u - P_i} \right) \cdot 100 \quad , \quad (18)$$

onde,  $P_u$  é o peso úmido (g),  $P_s$  o peso seco (g) e  $P_i$  é o peso imerso (g).

2. Resistência à compressão uniaxial a temperatura ambiente (RCTA): este teste foi realizado de acordo com a norma ASTM C133, com o uso de uma máquina universal Instron (modelo 5500) e taxa de deslocamento de 1,30mm/min. Para cada material 5 amostras cilíndricas de 50x50mm foram ensaiadas, usando a equação 19:

$$RCTA = \frac{F}{\pi \cdot R^2} \quad , \quad (19)$$

onde,  $F$  é a força (N) e  $R$  o raio da amostra em mm.

3. Permeabilidade: o ensaio de permeabilidade ao ar foi realizado a temperatura ambiente usando um procedimento interno. Para isto, amostras de 70mm de diâmetro e 25mm de espessura foram introduzidas em um dispositivo e o ar foi forçado a passar através deste material (figura 4.1). A partir das coletas da velocidade do ar e da queda de pressão do mesmo, as constantes de permeabilidade,  $k_1$  e  $k_2$ , foram calculadas usando a equação de Forchheimer (equação 20) [46].

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 \cdot P \cdot L} = \frac{\mu}{k_1} \cdot V_s + \frac{\rho}{k_2} \cdot V_s^2 \quad , \quad (20)$$

onde,  $P_i$  e  $P_o$  são, respectivamente, a pressão absoluta na entrada e saída da amostra (atm);  $P$  (atm) é a pressão a uma determinada vazão de ar;  $L$  é a espessura do corpo de prova (mm);  $\mu$  é a viscosidade do ar (Pa-s);  $\rho$  é a densidade do ar ( $\text{g/cm}^3$ );  $V_s$  é a velocidade do fluido (m/s). A primeira constante de permeabilidade,  $k_1$  ( $\text{m}^2$ ), representa as perdas de energia viscosa a baixas

velocidades do ar, enquanto, o segundo parâmetro,  $k_2$  (m), é sensível a altas velocidades e representa a perda de energia cinética.

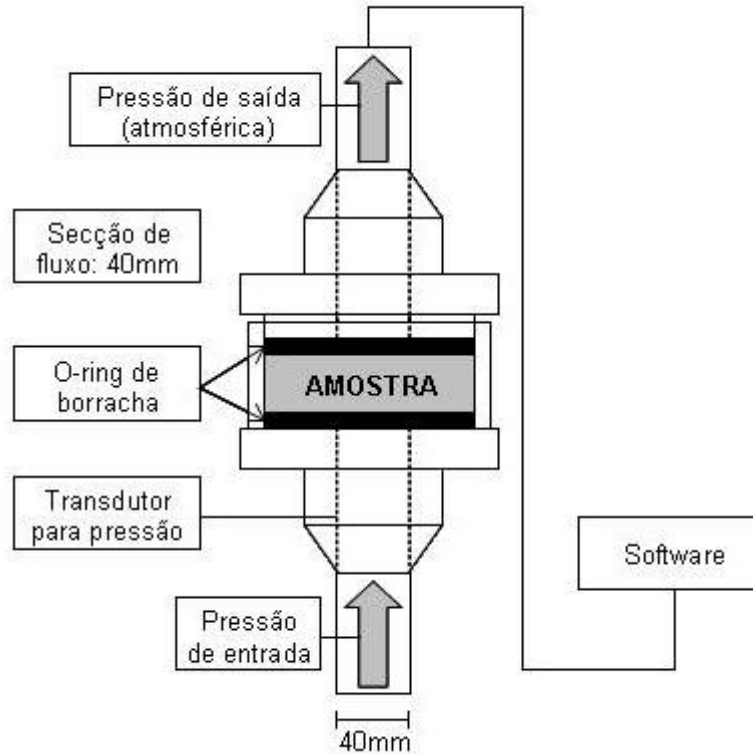


Figura 4.1: Esquema do ensaio de permeabilidade.

4. Resistência à flexão em 3 pontos a alta temperatura (MRQ): o teste foi realizado a 1371°C com taxa de carga de 12,5N/s seguindo a norma ASTM C583. Para cada material, 5 amostras de 150x25x25mm<sup>3</sup> foram ensaiadas usando o equipamento Netzsch Thermal Analysis Tasc 414/3. Por meio da força medida pela máquina, calculou-se a resistência mecânica pela equação abaixo:

$$MRQ = \frac{3}{2} \left( \frac{P \cdot L}{b \cdot h^2} \right) , \quad (21)$$

onde,  $P$  é a carga (N);  $L$  é o comprimento entre os apoios (mm);  $b$  é a largura do corpo (mm) e  $h$  a altura do corpo (mm).

5. Fluência (creep): este ensaio foi realizado seguindo a norma DIN 51053 em que um corpo cilindro de 50 mm de diâmetro e 50mm de altura com um furo central passante de 12mm foi mantido a 1427°C sob uma tensão de compressão de 0,2MPa por 100h. Com isto, mediu-se a deformação na isoterma após 100h de ensaio. O equipamento Netzsch modelo RUL 421E foi utilizado para o teste.

6. Refratariedade sob carga: as dimensões das amostras, o equipamento e a norma foram as mesmas do ensaio de fluência. Os materiais foram submetidos a um aquecimento de 5°C/min até 1427°C sob compressão de 0,2MPa. Com isto, mediu-se a temperatura em que os materiais começam a deformar ( $T_{amol}$ ) e, a partir deste ponto, calculou-se a temperatura quando a deformação atinge 0,5% ( $T_{0,5\%}$ ).

7. Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ): o ensaio foi similar ao teste de refratariedade sob carga, entretanto a tensão de compressão neste caso foi de 0,02MPa. Com isto, calculou-se o coeficiente de expansão térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) por meio da seguinte relação:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad , \quad (22)$$

onde,  $\Delta L/L_0$  é a deformação do corpo e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

8. Variação Linear Permanente (VLP): tijolos com dimensão 229x114x63mm<sup>3</sup> foram medidos em seu comprimento antes e após o tratamento térmico de 1250°C por 10h. Com isto, calculou-se a variação linear do material (%):

$$\text{VLP} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (23)$$

9. Resistência ao choque térmico: este ensaio consistiu de 6 ciclos de choque térmico com  $\Delta T$  de  $1000^{\circ}\text{C}$ , sendo 15 minutos a  $1025^{\circ}\text{C}$  e 15 minutos a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) em barras de  $150 \times 25 \times 25 \text{mm}^3$ . Para avaliar o dano ao choque térmico, mediu-se o módulo elástico antes da ciclagem térmica, após 3 e 6 ciclos. Para isto, utilizou-se o método de ressonância de barras no equipamento Escanelastic, desenvolvido em parceria entre GEMM/DEMa/UFSCar e a empresa ATCP do Brasil. Como resultado, determinou-se a curva de queda percentual do módulo elástico com os ciclos de choque térmico. Adicionalmente, as amostras submetidas à fadiga térmica foram ensaiadas mecanicamente no teste de flexão 3 pontos no equipamento MTS 810 / Teststar II station com o objetivo de avaliar a resistência mecânica residual das composições. Neste caso, a equação utilizada foi a mesma do cálculo de resistência à flexão em 3 pontos à alta temperatura (equação 21).

10. Condutividade térmica: o teste foi realizado a  $1000$ ,  $1150$ ,  $1200$  e  $1250^{\circ}\text{C}$  no equipamento Netzsch TCT 426. O método de medição é denominado de técnica do fio quente paralelo em que um aparato de 3 tijolos da mesma composição é disposto conforme a figura 4.2. Antes desta montagem, entalhes de  $0,4 \text{mm}$  de profundidade foram realizados nos tijolos, utilizando uma retífica modelo Ferdimat T42, com o objetivo de acomodar os fios de termopar.

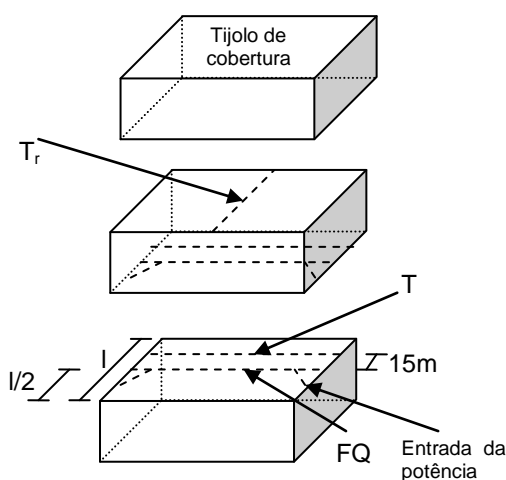


Figura 4.2: Entalhes e montagem dos tijolos para a medida de condutividade térmica.

Basicamente, esta técnica permite a determinação da condutividade térmica pela estimativa do tempo em que o calor gerado pelo fio quente (FQ) é sentido no termopar da amostra ( $T_a$ ), após o equilíbrio térmico do termopar de referência ( $T_r$ ) com a temperatura do forno. Portanto, a medida é feita em duas etapas: a primeira, quando todo o sistema (forno + tijolos) encontra-se em uma mesma temperatura, seguida do cálculo de condutividade térmica do material utilizando o programa TCT426 TASC 414/4. Adicionalmente, este ensaio permite o cálculo experimental da difusividade térmica [ $m^2/s$ ] do material.

11. Difração de raios X: o ensaio foi realizado com o objetivo de identificar as fases cristalográficas presentes na microestrutura das composições. Para isto, 200 gramas de pó de cada composição foram preparados por meio da moagem do tijolo em um moinho de carvão de tungstênio. As análises foram realizadas no equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU-200B com tubo de cobre e filtro de níquel. Os resultados foram tratados usando-se o programa Brucker Difrac Plus.

12. Análise Química: para cada composição, 200 gramas de pó são preparados por meio do mesmo procedimento descrito para a difração de raios X. Os ensaios foram realizados em um equipamento de fluorescência por raios X, modelo PW1440 da Phillips.

13. Cup-test: o ensaio foi baseado no teste proposto por Carrol e Grobbelaar [6] em que um tijolo com orifício de 50mm de diâmetro por 50mm de profundidade (figura 4.3) foi preenchido com 15g de criolita e 15g de coque metalúrgico e foi tratado termicamente a 1300°C por 12 horas. Após esta etapa, os tijolos foram cortados transversalmente e a área atacada foi estimada pelo programa Image Analyzer Plus.

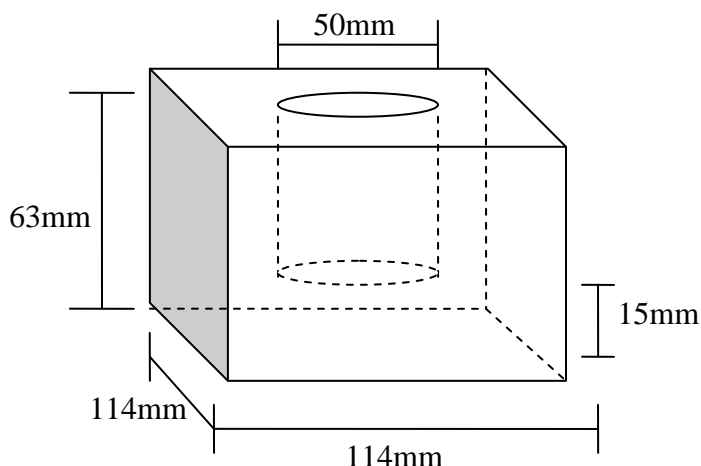


Figura 4.3: Esquema do corpo de prova para cup-test.

Para a classificação de desempenho, não houve distinção entre os tijolos “flue wall brick” e “tie brick” devido à tendência de paredes construídas com apenas um material, como mencionado na seção 3.2.3.1.1.

No entanto, a escolha pela melhor composição de refratário é a primeira etapa quando se busca aumento de vida útil dos tijolos e, conseqüente, redução dos custos de manutenção do forno de anodo. Na próxima fase, os mecanismos de desgaste dos tijolos foram compreendidos, complementando assim, o conhecimento necessário para uma adequada etapa de seleção dos refratários densos.

## 4.2. Análise Post Mortem

Em uma determinada planta de forno aberto, os tijolos densos que compõem os condutos não apresentaram o desempenho esperado pelo produtor de alumínio. Os materiais foram substituídos com pouco tempo de vida útil, sendo, o ataque químico, o parâmetro utilizado pelos operadores para tal operação. Como principal resultado, o aumento do custo de manutenção do equipamento foi verificado o que gerou bastante preocupação por parte da companhia.

Diante desta grave situação, uma investigação das causas que propiciaram esta substituição prematura dos tijolos foi realizada considerando



as práticas operacionais do forno, a literatura, bem como a análise post mortem dos tijolos atacados quimicamente. Assim, duas hipóteses foram formuladas, sendo as suas metodologias descritas a seguir:

1. Propriedades físicas dos tijolos: esta abordagem teve por objetivo checar se houve alguma alteração na composição do tijolo refratário ou no seu processamento desde a etapa de seleção e qualificação dos materiais até a presente data. Para isto, ensaios foram realizados em tijolos novos e os resultados foram comparados com os valores obtidos na etapa de qualificação (seção 4.1.). É importante destacar que os tijolos possuem a mesma composição e fornecedor, sendo a única variável os lotes dos mesmos. Este é um importante aspecto pois, qualquer alteração na composição química do material ou no seu processamento influencia seu desempenho e qualquer aumento na permeabilidade ou na porosidade do refratário pode acelerar as reações de corrosão. Portanto, esta hipótese permitiu a realização de um controle de qualidade dos tijolos recebidos ao longo do tempo já que, na planta, não há procedimentos que garantam a qualidade destes refratários.
2. Ambiente do forno de anodo: a elevada concentração dos elementos deletérios aos tijolos dentro do forno favorece a corrosão nos materiais, mesmo que estes apresentem elevada resistência ao ataque químico. Desta forma, uma análise post mortem dos tijolos foi realizada com o objetivo de compreender o comportamento de corrosão dos materiais. Adicionalmente, uma avaliação do processo do forno considerando as composições químicas do anodo verde e do coque fluido foi efetuada com o objetivo de investigar a influência de cada matéria prima na intensidade de corrosão dos tijolos.

**4.2.1. Propriedades físicas do tijolo:** para a análise do tijolo de diferentes lotes, as seguintes propriedades foram medidas (Tabela 4.1):

Tabela 4.1: Propriedades avaliadas para os tijolos de diferentes lotes.

Propriedade	Unidade	Norma
Porosidade Aparente	%	ASTM C-830
Densidade Aparente	g/cm <sup>3</sup>	ASTM C-830
Permeabilidade	k <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> ) k <sub>2</sub> (m)	Norma Interna
Análise Química	%-p	ASTM C-573
Difração de raios X	-	Norma Interna

Os procedimentos de cada ensaio foram descritos na seção 4.1.

**4.2.2. Análise Post Mortem:** três tijolos atacados, do mesmo forno, mas, de distintas regiões dentro do equipamento, foram analisados em duas etapas: 1) inspeção visual das amostras; 2) análise da intensidade do ataque químico nos refratários.

**4.2.2.1 Inspeção visual:** esta primeira etapa teve por objetivo observar se os tijolos quimicamente atacados apresentaram alterações como mudança de coloração, redução no volume e impregnação de coque no tijolo. Geralmente, estas mudanças estão correlacionadas com a intensidade do ataque químico, sendo fundamentais para explicar alguns comportamentos de corrosão.

**4.2.2.2. Ataque químico:** para cada amostra atacada, 3 corpos de prova foram extraídos (figura 4.4), usando o equipamento de corte Clipper. A letra “A” refere-se à amostra do lado do anodo, a “B” a do meio e a letra “C” é o corpo de prova do lado do queimador. Análise química e difração de raio-X foram os testes utilizados para analisar a corrosão destes materiais, sendo previamente descritos na seção 4.1.

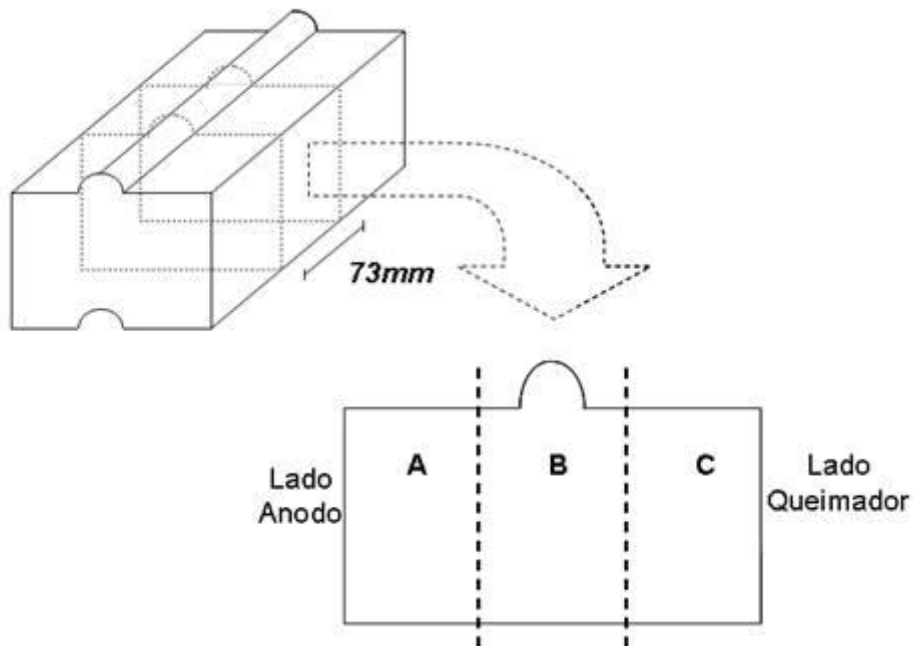


Figura 4.4: Extração das amostras dos tijolos atacados para análise Post Mortem.

### 4.3. Seleção e Qualificação dos Refratários Isolantes

Semelhante aos refratários densos, o produtor de alumínio seleciona os isolantes por meio das fichas técnicas dos produtos o que torna a caracterização em laboratório das composições comerciais fundamental para uma adequada seleção de materiais.

Neste caso, 5 empresas nacionais de refratários participaram do processo para as três classes de tijolos isolantes 0,6; 0,8; 1,0g/cm<sup>3</sup> e para o concreto isolante de densidade 1,3 g/cm<sup>3</sup>. A Tabela 4.2 ilustra a legenda referente aos materiais analisados, sendo A06 o isolante da empresa A de densidade 0,6g/cm<sup>3</sup>. Este mesmo raciocínio foi utilizado para as demais composições.

Tabela 4.2: Legenda das composições de isolantes refratários.

<b>Produtor de Refratário</b>	<b>Tijolo 0,6g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Tijolo 0,8g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Tijolo 1,0g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Concreto 1,3g/cm<sup>3</sup></b>
A (Atualmente utilizado)	A06	A08	A10	-
B	B06	B08	B10	-
C	C06	C08	C10	C13
D	D06	D08	D10	D13
E (Atualmente utilizado)	-	-	-	E13

Para a caracterização das composições, os seguintes ensaios foram realizados: densidade volumétrica, resistência mecânica a alta temperatura e a temperatura ambiente, variação linear permanente, refratariedade sob carga, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, fluência e análise química. A descrição de cada teste foi apresentada na seção 4.1.

Entretanto, alguns parâmetros de ensaio foram alterados devido à distinta solicitação termomecânica entre os materiais densos e isolantes durante a aplicação: a resistência mecânica a alta temperatura foi realizada a 1200°C; a condutividade térmica dos isolantes foi determinada a 600, 900 e 1200°C para o tijolo 0,6g/cm<sup>3</sup> e para o concreto; no caso dos tijolos de 0,8 e 1,0g/cm<sup>3</sup>, as temperaturas de ensaio foram 800, 1000 e 1200°C; a variação linear permanente foi realizada a 1200°C por 12 horas; fluência a 1000°C por 25 horas e 0,02MPa de tensão de compressão; refratariedade sob carga até 1400°C com 0,02MPa de compressão. As demais propriedades seguem o mesmo procedimento dos tijolos densos (seção 4.1).

Cabe ressaltar, neste ponto do trabalho, que a seleção de isolantes envolve uma análise da interação entre o fluxo de calor e o revestimento isolante como um todo, conforme proposto por Bonadia et al [47]. Assim, várias simulações foram realizadas e comparadas com o projeto de isolamento térmico atual da Alumar com o intuito de quantificar os possíveis ganhos devido à escolha de um sistema de isolantes otimizado. Os cálculos foram estimados considerando-se o rendimento de 38,2MJ de energia térmica em cada tonelada de diesel consumido.

#### 4.4. Conservação de Energia

**4.4.1. Aquecimento da parede:** após a combustão do diesel nos queimadores, a energia térmica é utilizada para aquecer a parede refratária das seções, conforme mostra a Tabela 4.3. Com isto, usando a teoria apresentada na seção 3.2.3.2.3.1, várias simulações foram realizadas para 7 distintas composições (seção 4.1) de tijolos comerciais refratários com o objetivo de verificar como as propriedades térmicas do refratário (condutividade térmica e difusividade térmica) influenciam o tempo de aquecimento da parede e, conseqüentemente, o consumo de energia.

Adicionalmente, é necessário verificar se este tempo de aquecimento calculado pela teoria foi relevante para a curva de queima, pois, de acordo com a operação do forno, o aquecimento da parede ocorre em um tempo consideravelmente inferior às 24 horas que o Fire permanece em cada seção. Neste caso, uma possível redução do tempo de aquecimento da parede por meio da mudança do refratário pode ser irrelevante para o processo do forno.

Tabela 4.3: Temperatura da parede para as etapas de aquecimento no Fire [11].

	Temperatura inicial da parede (°C)	Temperatura final da parede (°C)
1º Seção	200	400
2º Seção	400	600
3º Seção	600	800
4º Seção	800	1000
5º Seção	1000	1200
6º Seção	1200	1250

Cabe ressaltar que o forno gasta em média 550L/h de diesel. Portanto, o consumo de combustível evitado foi estimado em casos em que houve redução no tempo de aquecimento da parede devido à mudança da composição do tijolo refratário.

Além disto, verificou-se a dependência da espessura do tijolo no número de Fourier (Figura 3.14). Neste sentido, cálculos foram realizados reduzindo a espessura do tijolo de 0,115m (situação atual) para 0,110 e 0,100m, como forma de verificar a correlação desta variável no consumo de energia, conforme proposto por Bigot et al [40].

**4.4.2. Transferência de calor da parede ao anodo:** após a etapa de aquecimento da parede, a energia térmica é transferida até o anodo, passando pelo coque fluido. Com base na teoria apresentada anteriormente (seção 3.2.3.2.3.2), uma possível redução das resistências térmicas de condução e radiação do coque fluido favorece o aumento da eficácia do fluxo de calor até o bloco, contribuindo, assim, para a conservação de energia no forno.

Entretanto, apenas o mecanismo por condução foi estudado uma vez que os parâmetros envolvidos na radiação (equação 11) não podem ser alterados.

Pela teoria, observa-se que a Lei de Fourier (equação 8) comanda o mecanismo por condução em regime estacionário e unidirecional. Sendo assim, a otimização da distribuição do tamanho de partículas do coque permite uma redução no volume de vazios presente no mesmo, aumentando a sua condutividade térmica efetiva. Com isto, inúmeras simulações foram realizadas, variando a condutividade térmica do coque desde 0,30 W/mK até 2,05 W/mK passando por 0,74 W/mK que é a condutividade térmica de referência. Como resultado, compreendeu-se a correlação entre a otimização da distribuição do tamanho de partículas do coque e a eficiência de transporte de calor até o anodo.

Para cada seção de queima, a variação de temperatura do coque acompanha os valores da Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Temperatura da parede e do anodo em cada seção do Fire [11].

	Temperatura Parede (°C)	Temperatura Anodo (°C)
1º Seção	400	200
2º Seção	500	400
3º Seção	800	700
4º Seção	1000	900
5º Seção	1250	1100
6º Seção	1250	1180
7º Seção	1250	1200
8º Seção	1250	1200

**4.4.3. Perda de calor pelo topo:** durante todo o tratamento térmico do anodo, parte da energia térmica inserida no sistema é perdida pelo topo do forno por meio dos seguintes mecanismos de transporte de calor: convecção e radiação. A partir da teoria estudada (seção 3.2.3.2.3.3) e das condições de operação do forno, o fluxo de calor perdido na queima desde o início do pré-aquecimento até o final do cozimento foi estimado por meio do software de simulação térmica de Cadinhos de Transporte de Alumínio Líquido (descrição abaixo).

Este software foi desenvolvido em parceria entre o GEMM e a Alcoa e obedece a iteração gerada no fluxograma mostrado na Figura 4.5 [48]:

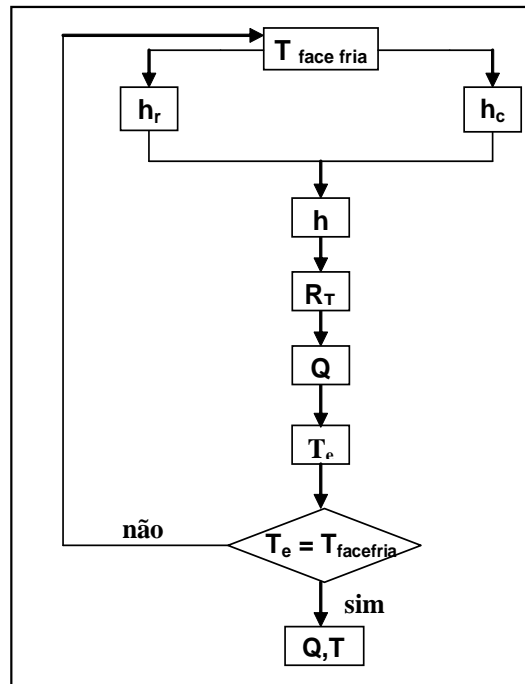


Figura 4.5: Fluxograma da programação iterativa utilizada no software para cálculo térmico de fornos de cozimento de anodo.

Inicialmente, define-se uma temperatura de face fria para que os valores do coeficiente de transferência de calor sejam calculados. Com o valor de  $h$ , é possível calcular a resistência térmica total do revestimento que depende da quantidade de camadas de isolantes refratários e suas propriedades. Pode-se, então, calcular o fluxo térmico  $Q$  do revestimento que, por sua vez, é utilizado para obter a temperatura externa. Caso essa temperatura externa não seja igual à temperatura de face fria utilizada para os cálculos, utiliza-se este novo valor para uma nova iteração. Quando o valor de  $T_{\text{face fria}}$  for igual ao de  $T_e$ , a iteração é interrompida para finalmente definir-se o valor da temperatura de face fria e o fluxo de calor.

A relação das variáveis utilizadas no software bem como é descrita abaixo. As equações utilizadas para a definição de  $h$ ,  $R_T$ ,  $Q$  e  $T_e$  foram obtidos na literatura [29].

$$h = h_r + h_c \quad (27)$$



onde,

$$h_r = \frac{4.88 \cdot \varepsilon \cdot \left\{ \left( \frac{T_i}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_a}{100} \right)^4 \right\}}{t_i - t_a} \quad (28)$$

$$h_c = 2,2 \cdot \sqrt[4]{t_i - t_a} \cdot k_v \quad (29)$$

$$k_v = \sqrt{\frac{v + 0,348}{0,348}} \quad (30)$$

sendo,

$h_r$  = coeficiente devido à radiação (kcal / m<sup>2</sup>.h.°C)

$h_c$  = coeficiente devido à condução e convecção para cilindro vertical (kcal / m<sup>2</sup>.h.°C)

$\varepsilon$  = emissividade da superfície do meio quente (adimensional)

$T_i$  = temperatura absoluta da parede, que também é igual a  $t_i + 273$  (K)

$T_a$  = temperatura absoluta ambiente, que também é igual a  $t_a + 273$  (K)

$t_i$  = temperatura da parede (°C)

$t_a$  = temperatura ambiente (°C)

$k_v$  = coeficiente de velocidade do vento (adimensional)

$v$  = velocidade do vento (m/s)

Pela obtenção do valor de  $h$ , deve-se obter a resistência total e, conseqüentemente, a perda de calor obtida na superfície:

$$R_T = \frac{1}{h} + \left[ \frac{\Delta x_1}{K_1} + \frac{\Delta x_2}{K_2} + \frac{\Delta x_3}{K_3} + \frac{\Delta x_n}{K_n} \right] \quad (31)$$

$$Q_s = \frac{t_s - t_\infty}{R_t} \quad (32)$$

onde,

$R_T$  = resistência térmica total (kcal/m.h)

$Q$  = perda de calor na superfície (kcal/m.h)

$\Delta x_n$  = espessura da camada n (m)

$K_n$  = condutividade térmica da camada n (kcal/m.h.°C)

$t_i$  = temperatura interna (°C)

$t_e$  = temperatura externa (°C).

Uma vez que o fluxo de calor é conhecido, a temperatura da interface entre duas camadas de revestimento e, conseqüentemente, o perfil térmico, foi calculado por meio da seguinte equação:

$$T_i = T_o - Q_s \cdot \sum_{i=1}^n R_i \quad (33)$$

onde,

$T_o$  = temperatura interna (K)

$T_i$  = temperatura da face fria do revestimento i (K)

$\sum_{i=1}^n R_i$  = resistência térmica cumulativa ao longo das camadas do revestimento ( $m^2.K/W$ )

$Q_s$  = fluxo de calor no revestimento ( $W/m^2$ )

No presente trabalho, o foco foi direcionado para a inclusão de uma manta isolante refratária no topo que atuasse na conservação de energia. Para isto, um material isolante refratário de espessura 51mm e condutividade térmica de 0,1W/mK foi considerado em um regime estacionário e unidirecional de transporte de calor. A diferença entre os valores calculados com e sem a manta pode ser definido como a energia conservada no forno em MJ. Como o poder calorífico do diesel é de 38,2MJ/ton, a quantidade de diesel que deixará de ser consumida no forno pôde então ser estimada. Adicionalmente, um litro

de diesel gera 2,68Kg de CO<sub>2</sub> e, portanto, a redução de geração de CO<sub>2(g)</sub> pôde ser calculada.

#### 4.5. Análise Sistêmica

Até o momento, várias alternativas foram consideradas para a redução do custo de manutenção do forno e a conservação de energia do mesmo. No entanto, um projeto, para ser implantado na planta, requer alguns estudos preliminares, tais como a estimativa do seu investimento inicial e o seu impacto na operação do forno, lembrando que, em muitos casos, projetos de baixo custo inicial e de menor influência na rotina dos operadores são preferencialmente escolhidos. Diante destas condições, um gráfico adaptado do diagrama de fases ternário foi proposto. Este possui em um vértice, o custo para implementação do projeto, no segundo, o seu impacto na operação do forno e no último, a previsão de retorno financeiro (figura 4.6).

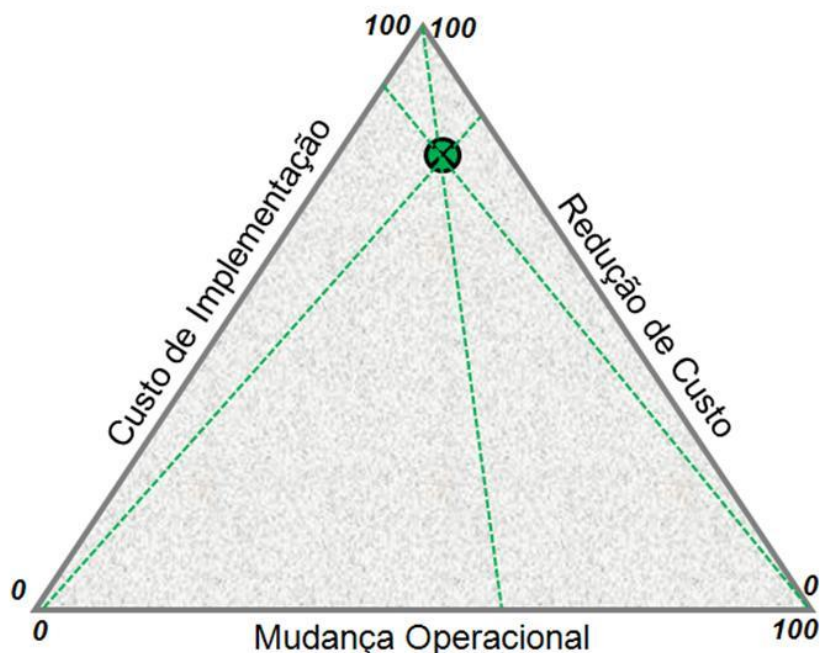


Figura 4.6: Diagrama ilustrativo sobre análise de projetos.

Assim, a partir desta ferramenta, determinou-se então quais são os projetos que atendem aos requisitos impostos pelo produtor de alumínio, ou

seja, baixo custo inicial, pouca mudança operacional, bem como elevado retorno financeiro.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho foram apresentados considerando-se a seqüência apresentada na revisão bibliográfica e na metodologia, ou seja, inicia-se pelo estudo dos materiais refratários densos até a análise dos isolantes. Em seguida, cada alternativa proposta para a conservação de energia do forno foi discutida, finalizando o texto por meio da análise sistêmica do projeto.

### 5.1. Refratários densos

#### 5.1.1. Seleção de refratários densos

Conforme discutido na seção 3.2.3.1.1, a rota técnica sugerida para a redução do custo do forno relacionado ao refratário denso envolve primeiramente a escolha por refratários de alto desempenho. No presente trabalho 7 composições comerciais de tijolos refratários “flue wall” e “tie brick” foram caracterizados segundo a metodologia descrita na seção 4.1 e os resultados encontram-se abaixo:

#### Análise Química

De acordo com a análise química dos materiais (Tabela 5.1), duas classes de materiais foram observadas: uma com maior teor de alumina, aproximadamente, 60%-peso (amostras A e F) e, a outra, com 50%-p de alumina (B, C, D, E, G). Desta forma, verificam-se no mercado dois tipos de refratários para tal aplicação. Os tijolos de alta refratariedade que são geralmente usados como travamento das paredes dos condutos, ou seja, possuem função de interconetar as paredes e são denominados “Tie Bricks” e, materiais, de 50%-p de alumina, que compõem as paredes refratárias (“Flue Wall Bricks”) e apresentam contato direto com o coque de recobrimento do anodo.

Tabela 5.1: Análise química das composições de tijolos densos.

	A	B	C	D	E	F	G
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	60,84	48,80	49,37	48,85	49,15	63,25	50,47
SiO <sub>2</sub> (%)	36,70	48,54	47,22	46,73	46,25	34,75	43,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,99	0,86	0,96	1,39	0,93	0,87	1,64
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O (%)	0,45	0,28	0,30	0,17	0,54	0,23	0,11
CaO+MgO (%)	0,31	0,21	0,17	0,18	0,15	0,13	0,08

Geralmente, o comportamento dos materiais a alta temperatura é influenciado pelo teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> que associados a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> geram fases de baixo ponto de fusão. Adicionalmente, a literatura mostra que a redução do teor de álcalis otimiza as propriedades dos materiais, pois, estes quando combinados com vanádio comprometem a refratariedade do material [22]. Portanto, a busca por matérias primas mais nobres são sempre bem-vindas na composição dos refratários uma vez que estas contribuem para a redução da concentração dos elementos que podem prejudicar o desempenho dos materiais a alta temperatura. Entretanto, um ponto importante a destacar é que este raciocínio leva ao encarecimento do refratário, tornando-o inviável dependendo do seu custo de produção. Sendo assim, um balanço deve ser realizado pelo produtor de refratário de forma a oferecer ao seu cliente um produto competitivo tanto em termos técnicos quanto comerciais.

### Propriedades Físicas

A medição das propriedades físicas dos materiais como a porosidade aparente, a densidade aparente e a densidade volumétrica são fundamentais na avaliação dos refratários uma vez que fornecem indicativos dos aspectos físicos dos refratários que influenciarão o comportamento de outras propriedades como a condutividade térmica, resistência mecânica, entre outros.

Analisando a figura 5.1, observa-se que os materiais A e F apresentaram em média os menores valores de porosidade que associados a

seu alto teor de alumina permitem que estas composições apresentem condutividade térmica superior o que é bastante desejável na aplicação já que o calor será transportado através da parede até os blocos de carbono. Esta condição foi teoricamente confirmada (Tabela 5.2) por meio da ferramenta desenvolvida por Akiyoshi et al na qual a condutividade térmica dos refratários é função basicamente da temperatura de ensaio e da razão entre o teor de alumina e a porosidade do material, conforme ilustra a equação abaixo:

$$k = (-0,3696 + 0,001251 \cdot T - 6,8237 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) + (0,9837 - 0,001035 \cdot T + 7,0289 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \cdot \frac{A}{P} \quad (34)$$

onde,  $k$  é a condutividade térmica do material [W/mK];  $T$  refere-se a temperatura de ensaio [K];  $A$  é o teor de alumina do refratário [%-p] e  $P$  é a porosidade do material [%] [49].

Tabela 5.2: Condutividade térmica estimada segundo a equação proposta por Akiyoshi et al.

(W/mK)	A	B	C	D	E	F	G
k estimado a 1000°C	3,42	2,39	2,47	2,44	2,27	3,17	2,55

Entretanto, o autor cita que a equação proposta é válida em casos onde a temperatura de ensaio é realizada entre 25°C e 1000°C, o teor de alumina dos materiais varie entre 35,81% e 89%-p e a porosidade do refratário encontra-se entre 17,49% e 78,36%. Assim, verifica-se que a porosidade (vide figura 5.1) dos materiais analisados no presente trabalho não está de acordo com os limites estabelecidos na equação, o que pode ser a principal causa da discrepância entre os valores obtidos experimentalmente (figura 5.9) e os calculados pela teoria (Tabela 5.2). No entanto, a teoria sugerida serve como ferramenta inicial para uma previsão aproximada da condutividade térmica dos materiais refratários.



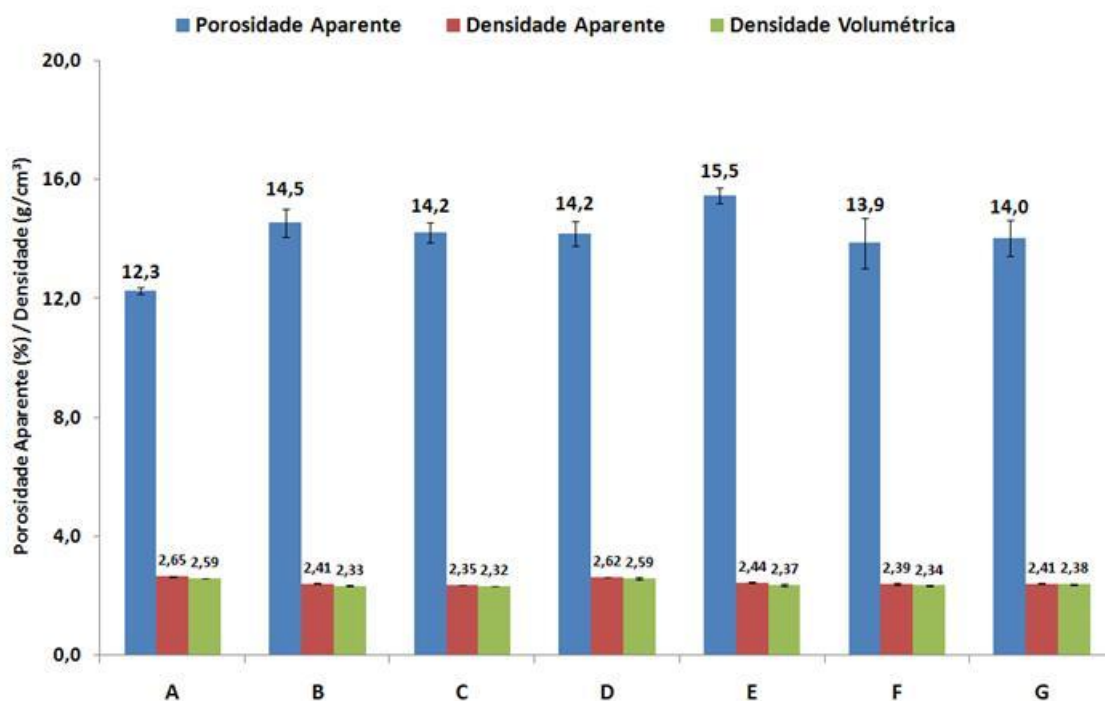


Figura 5.1: Porosidade aparente, densidade aparente e densidade volumétrica dos tijolos densos.

Considerando as constantes de permeabilidade dos materiais (figura 5.2), observa-se que a composição C apresentou o maior valor de  $k_1$  enquanto a composição G obteve o maior de valor de  $k_2$ . Segundo a literatura,  $k_1$  representa o efeito viscoso, ou seja, o atrito entre as moléculas do fluido e o tijolo em baixas velocidades. Já a outra constante prevê quão conectados e tortuosos encontram-se os poros em regime de alta turbulência [50]. Portanto, em baixas velocidades que é a condição da aplicação em questão, verifica-se que a composição A merece destaque devido aos menores valores de permeabilidade para  $k_1$ , enquanto o material C apresentou elevada permeabilidade o que pode ser um indicativo de inferior resistência ao ataque químico.

Adicionalmente, comparando os resultados obtidos tanto na porosidade aparente quanto na permeabilidade, verifica-se que não há uma correlação clara entre estas. Isto ocorre, pois, o primeiro representa a porosidade aberta enquanto a permeabilidade analisa os poros interconectados dentro do tijolo.

Portanto, ambas se complementam na avaliação e seleção dos materiais refratários.

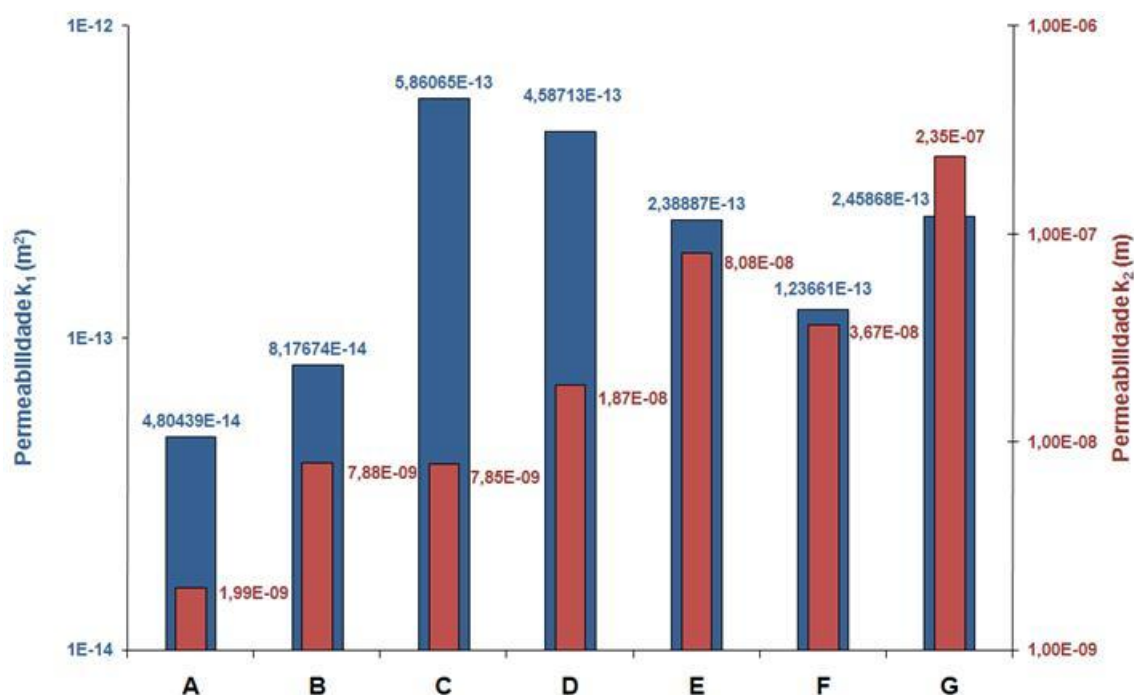


Figura 5.2: Constantes de permeabilidade  $k_1$  e  $k_2$  para os tijolos densos.

Um aspecto a ser mencionado nesta etapa do trabalho é que, geralmente, os produtores e usuários de refratários buscam composições de tijolos densos que apresentem baixa permeabilidade a fim de dificultar possíveis penetrações de elementos deletérios aos materiais. No entanto, durante a aplicação, os gases provenientes do anodo verde são utilizados como fonte adicional de energia térmica, sendo consumidos nas câmaras de combustão, ou seja, estes passam através dos tijolos e suas juntas em direção aos queimadores. Assim, simultaneamente deseja-se baixa permeabilidade nos tijolos para evitar a corrosão e elevada permeabilidade para facilitar passagem destes voláteis, conforme discutido na seção 3.2.2. Tomando por base que estes gases percorrem o caminho mais fácil, destaca-se a importância das juntas para o sistema já que estas, provavelmente apresentam permeabilidade superior aos tijolos, ou seja, o produtor de alumínio pode optar por uma parede

composta por tijolos de baixa permeabilidade e juntas com permeabilidade superior (embora também seriam atacadas).

### Resistência mecânica à temperatura ambiente

Considerando a resistência mecânica à temperatura ambiente, verifica-se o elevado desempenho apresentado pela composição D (figura 5.3). Isto pode ser reflexo de um processamento diferenciado na qual a microestrutura final do tijolo apresenta um menor tamanho de defeitos. Adicionalmente, a menor porosidade da composição A não foi refletida na maior resistência mecânica a temperatura ambiente, o que permite a colocação de que, realmente, o maior defeito é o determinante para a resistência mecânica do material à temperatura ambiente e não necessariamente a sua quantidade.

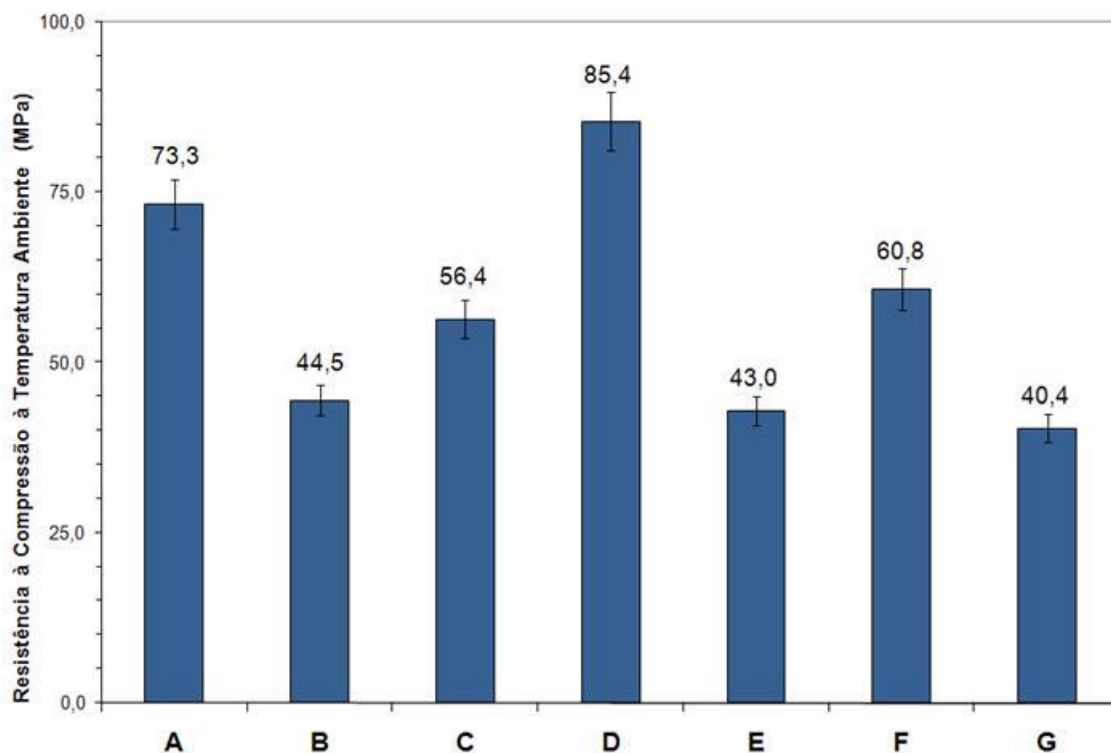


Figura 5.3: Resistência à compressão à temperatura ambiente.

### Resistência Mecânica à Alta Temperatura (1371°C)

De acordo com a figura 5.4, observam-se dois grupos distintos de materiais. O primeiro, com elevada resistência mecânica à alta temperatura,

acima de 9,0 MPa e, o segundo, com resistência mecânica inferior à 6,0 MPa. Um aspecto importante é que apenas os materiais C e D resultaram em alta resistência mecânica à elevada temperatura. Provavelmente, estes materiais possuem uma microestrutura diferenciada, com menor tamanho de grão e/ou matérias primas mais nobres.

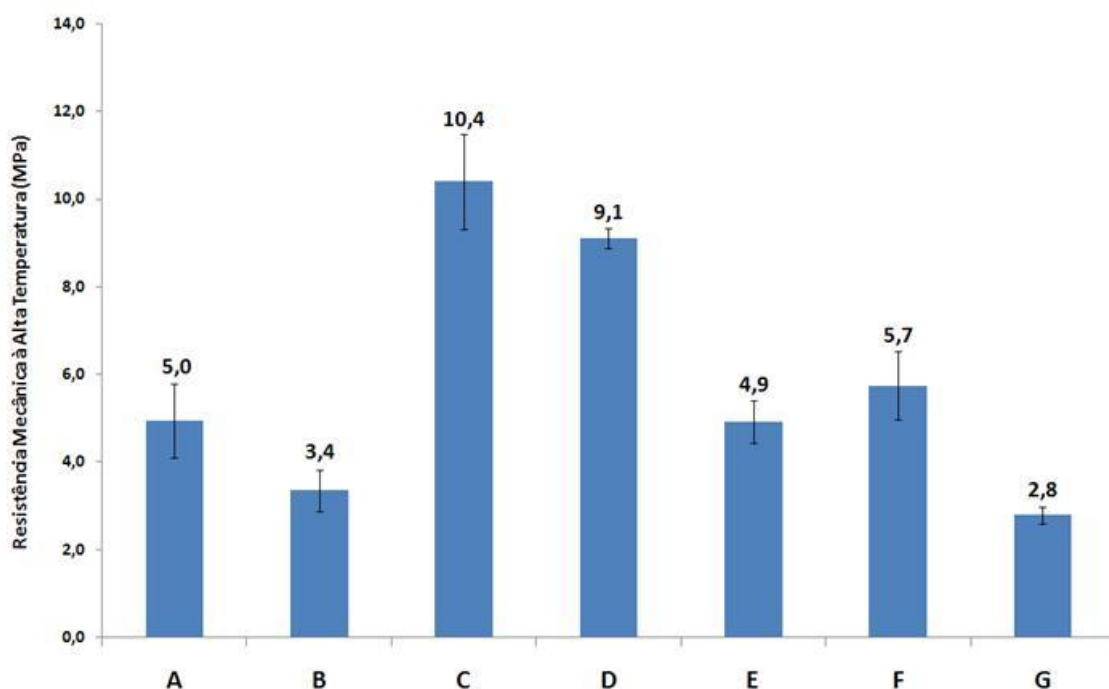


Figura 5.4: Resistência mecânica à 1371°C.

Importante ressaltar que as composições com 60% de alumina, A e F, apresentaram valores intermediários de resistência mecânica a quente. Isto demonstra que não há uma correlação clara entre o teor de alumina ou mesmo o teor de álcalis e a resistência mecânica à alta temperatura para estes materiais, indicando que fatores microestruturais determinam seus desempenhos. Tais refratários são usualmente produzidos com matérias primas naturais calcinadas, o que dificulta muito uma clara correlação entre a propriedade e a composição, como ocorre para as sintéticas.

Na aplicação, os impactos mecânicos devido às operações de carregamento e descarregamento dos anodos, limpeza dos tijolos, entre outros podem reduzir a vida útil dos refratários devido à geração de trincas. Assim,

composições que apresentem elevada resistência mecânica à alta temperatura são sempre desejadas.

### Fluência

A figura 5.5 mostra uma discrepância na deformação dos materiais a 1427°C. As composições A e F resultaram em valores de deformação menores que 1.0%, indicando que a resistência à fluência pode estar correlacionada com seus altos teores de alumina. Adicionalmente, esta classe de materiais também possui elevado tamanho de grão, conferindo ao material uma alta resistência à fluência devido ao engastamento destas partículas sob compressão. No entanto, este superior tamanho de partícula também resulta em maiores defeitos, o que pode ser comprovado pela baixa resistência mecânica à alta temperatura destes materiais.

Considerando apenas os materiais com 50% de alumina, as composições C e D obtiveram os melhores desempenhos, mas, com valores de deformação bem acima das composições de alta refratariedade.

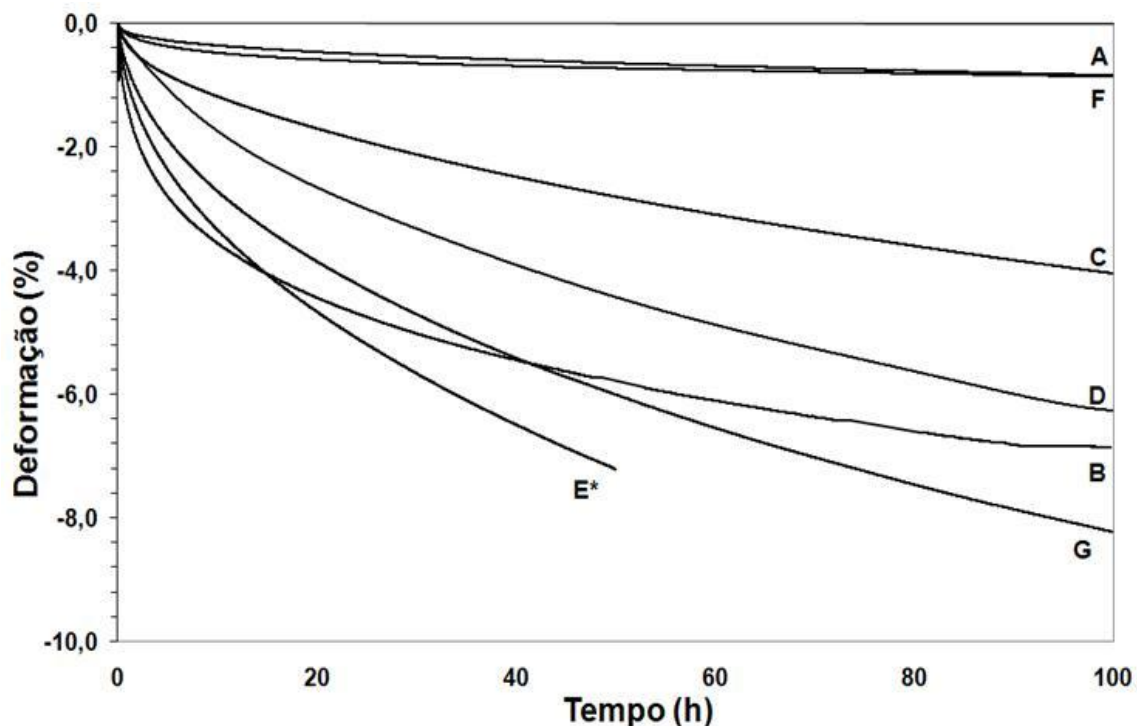


Figura 5.5: Deformação por fluência a 1427°C por 100h.

\* Após 50 horas, o ensaio da amostra E foi interrompido devido à alta deformação apresentada.

Para uma melhor condição de ensaio que efetivamente simule as práticas operacionais do forno, o ensaio de fluência a 1227°C foi realizado apenas para a classe de materiais com 50% de alumina, visto que, as composições de alta refratariedade já apresentaram baixa deformação à 1427°C (Figura 5.5).

Pela figura 5.6, observa-se que os materiais C e D resultaram em elevada resistência à deformação, indicando que estas composições possuem uma microestrutura diferenciada. No entanto, para regiões do forno em que a temperatura máxima de trabalho do refratário é de 1227°C, qualquer material comercial poderia ser utilizado devido aos valores de deformação serem inferiores a 1.0%.

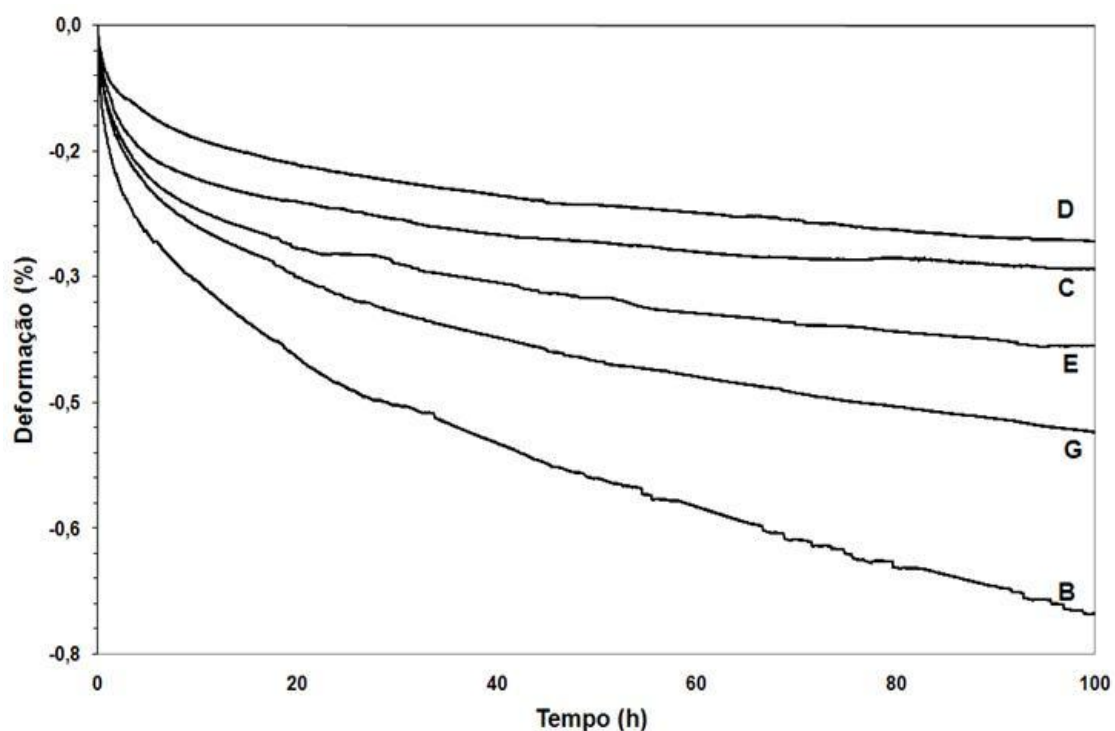


Figura 5.6: Deformação por fluência a 1227°C por 100h.

Portanto, esta propriedade é fundamental para caracterização dos materiais uma vez que possui correlação direta com a prática. Os condutos,

geralmente, apresentam alturas próximas a 5 metros e, por isto, os tijolos encontrados na parte inferior devem suportar a elevada carga imposta pelos materiais acima bem como as altas temperaturas do forno. Em casos de elevada deformação das paredes, as operações de carregamento e descarregamento dos blocos são dificultadas, resultando em possíveis gerações de trincas nos tijolos devido aos impactos causados nestas operações. Com isto, ocorre aumento nos custos de manutenção do forno devido à necessidade de substituição dos refratários.

### Refratariedade Sob Carga

Os materiais contendo 60% de alumina e a composição C apresentaram elevado desempenho, resultando em temperaturas de início de amolecimento superiores a 1250°C. As demais composições apresentaram temperaturas de amolecimento inferiores a 1200°C e, tendo em vista que a queima dos anodos ocorre entre 1230°C e 1250°C, estes materiais não atendem as solicitações desejadas (Tabela 5.3).

Em relação à temperatura para deformação de 0,5%, todas as composições obtiveram resultados superiores à 1427°C, exceto as composições B e G, com temperaturas próximas a 1400°C. Considerando regiões do sistema em que a temperatura alcança 1600°C, que são os locais próximos aos queimadores, verifica-se que as composições B e G não são as mais indicadas devido à baixa refratariedade dos tijolos.

Tabela 5.3: Temperatura de início de amolecimento e temperatura para deformação de 0,5% dos tijolos densos.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<b>T<sub>amol</sub> (°C)</b>	1361	1049	1284	1196	1200	1298	1163
<b>T<sub>0,5%</sub> (°C)</b>	> 1427	1347	> 1427	> 1427	> 1427	> 1427	1421

### Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica dos materiais possui duas relações principais com o equipamento: na definição do projeto do forno em que se leva em consideração a expansão do tijolo em função da temperatura e a resistência ao choque térmico.

Pela caracterização, observa-se que o material G apresentou o maior valor do coeficiente quando comparado aos demais (Tabela 5.4) e, provavelmente, este aspecto poderá resultar em uma menor resistência ao choque térmico. Adicionalmente, os outros materiais apresentaram coeficientes de expansão térmica semelhantes e, provavelmente, as respectivas deformações com a temperatura serão similares na aplicação.

Tabela 5.4: Coeficiente de expansão térmica dos tijolos densos.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
$\alpha * 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$	7,58	7,16	6,86	8,71	8,41	7,36	9,13

### Choque Térmico assistido pelo Módulo Elástico

A queda da rigidez do material pela ciclagem térmica foi acompanhada pela variação do módulo elástico, com o intuito de avaliar a capacidade do refratário em resistir ao início e propagação de trincas que deterioram sua resistência mecânica.

Observa-se que quanto maior a resistência do material à fadiga térmica (menor a queda do módulo elástico), maior a resistência mecânica residual (Figura 5.7). Isto pode ser observado pela composição A que obteve além de uma elevada resistência mecânica após a ciclagem térmica, a menor queda percentual da rigidez.



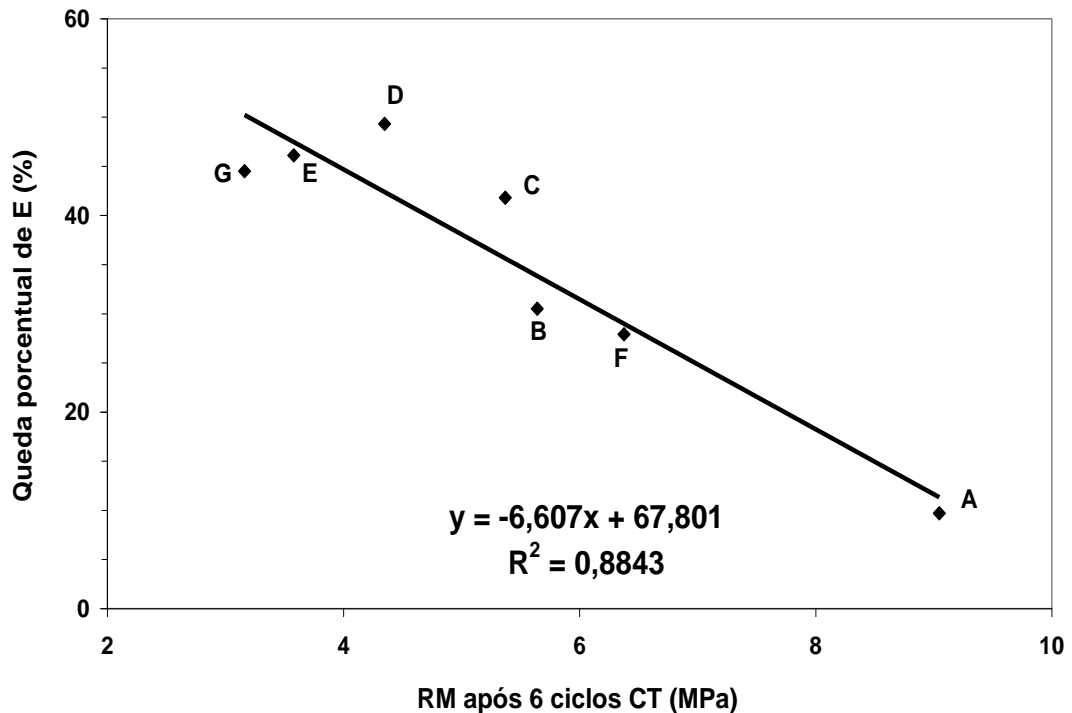


Figura 5.7: Correlação entre a resistência mecânica após 6 ciclos de choque térmico ( $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$ ) e a queda percentual do módulo elástico.

É importante ressaltar que o dano por choque térmico gera trincas que podem aumentar a permeabilidade do material. Desta maneira, composições que sofreram maior dano ficam mais susceptíveis a ataques químicos, reduzindo a vida útil dos refratários.

#### Variação Linear Permanente (VLP)

A variação das dimensões do tijolo antes e após a queima a  $1250^\circ\text{C}$  por 10h permite a avaliação da estabilidade dimensional do refratário durante os ciclos de queima do forno. Neste sentido, todos os materiais apresentaram valor de VLP menor que 0,01%, ou seja, possuem elevada estabilidade dimensional nestas condições de ensaio. Adicionalmente, é possível verificar que não há qualquer indício de reações incompletas na microestrutura dos tijolos uma vez que a variação dimensional foi mínima. Caso houvesse alguma reação a ser realizada devido à queima em menor temperatura ou em um tempo insuficiente, provavelmente, expansões ou contrações de volume seriam constatadas.

### Condutividade Térmica

Na seção do forno, os tijolos além da função estrutural do sistema, possuem também a finalidade de transportar o calor até o anodo. Portanto, elevada condutividade térmica nos materiais é sempre desejada de forma a maximizar a energia transferida aos blocos.

De acordo com a figura 5.8, a composição D apresentou os maiores valores de condutividade térmica em todas as temperaturas analisadas. Entretanto, ainda não está claro a correlação entre a redução do consumo de energia e os distintos valores de condutividade térmica apresentados pelas composições comerciais. Portanto, um estudo mais detalhado deste aspecto foi realizado, sendo descrito na seção 5.4.1.

Adicionalmente, verifica-se que não há uma dependência clara da porosidade do material e a condutividade térmica. O material A que apresentou a menor porosidade obteve comportamento intermediário na condutividade térmica. Portanto, além de aspectos físicos, verifica-se que os microestruturais e químicos também influenciam as propriedades térmicas do tijolo.

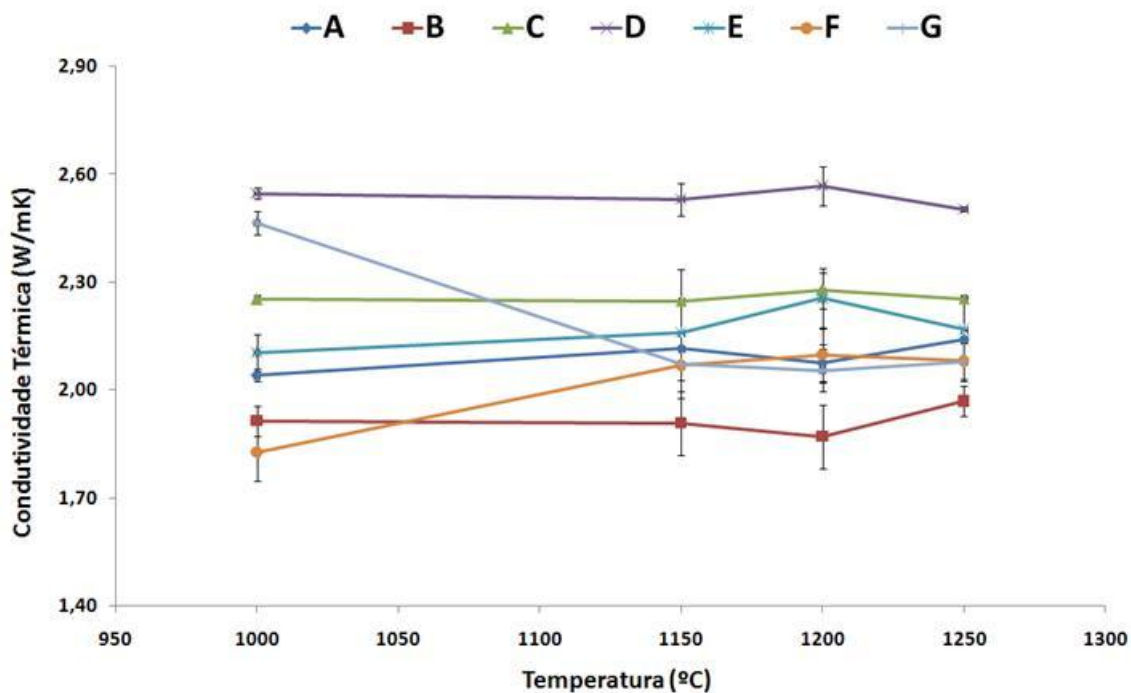


Figura 5.8: Condutividade térmica dos tijolos densos.

### Resistência ao Ataque Químico

Pela análise da resistência ao ataque químico dos refratários não se observou elevada degradação dos materiais, embora seja reconhecido que a criolita é a maior causadora de corrosão em tijolos refratários, principalmente, em cubas eletrolíticas [23].

Tabela 5.5: Área atacada dos tijolos densos analisados.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<b>Área atacada média (mm<sup>2</sup>)</b>	300	408	348	318	424	427	284

A área atacada foi pequena (Figura 5.9), mesmo sendo o ensaio mais severo do que a aplicação, embora por um tempo muito menor que o de uso. Quantificando a área atacada (Tabela 5.5), verifica-se que o material A obteve melhores resultados, que associado a uma excelente resistência ao choque térmico, indica ser um material com superior desempenho. Esta alta resistência ao ataque químico também está relacionada a aspectos físicos uma vez que esta composição apresentou baixa permeabilidade quando comparada aos demais materiais.

Os materiais C e D também apresentaram comportamento satisfatório em que alta resistência ao ataque químico, desempenho intermediário na resistência ao dano por choque térmico e boas propriedades termomecânicas, tornaram estas composições aptas tecnicamente a serem aplicadas no forno.

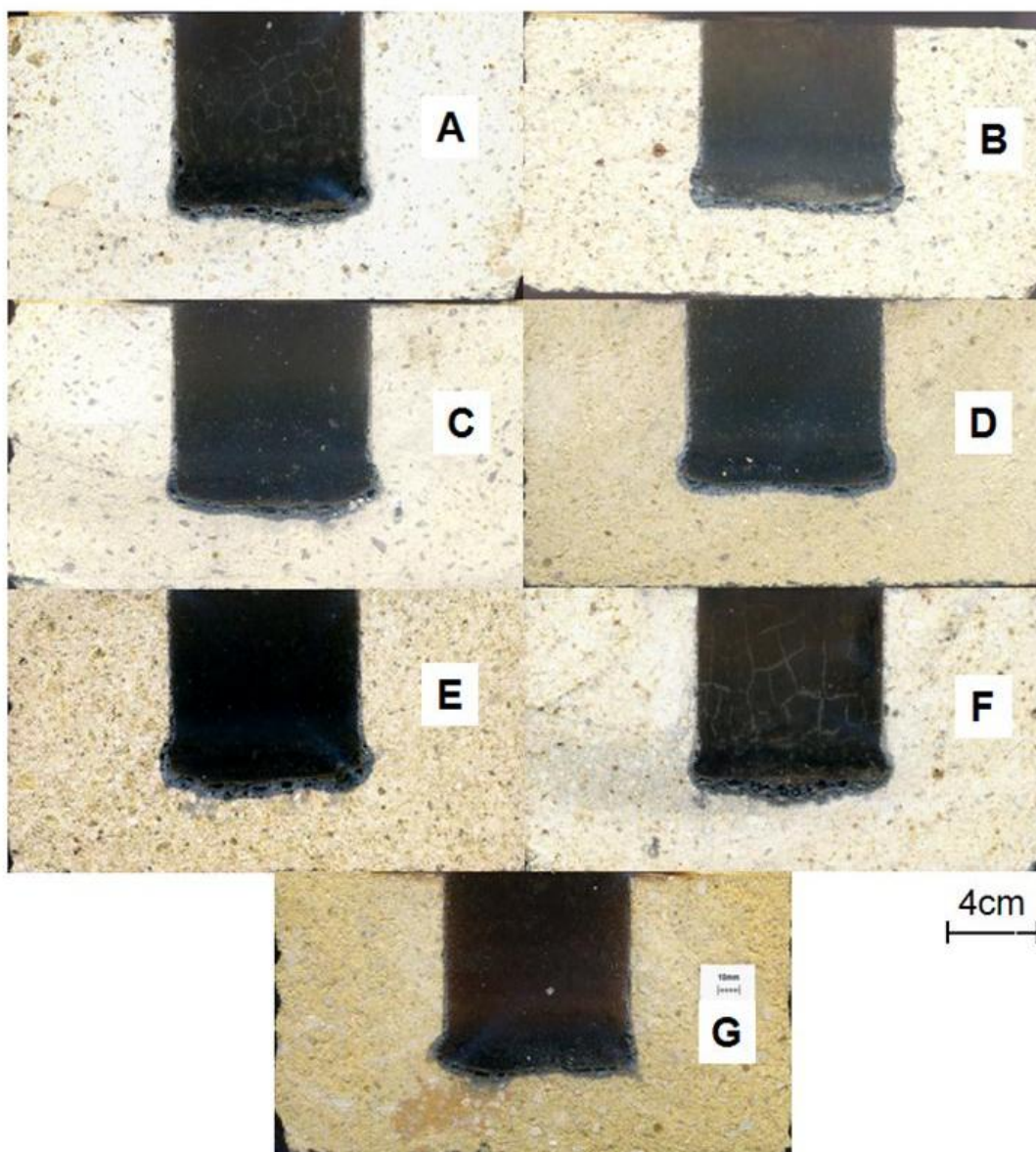


Figura 5.9: Ataque químico nos refratários.

#### 5.1.1.1. Conclusão parcial da seleção dos refratários densos

A seleção do material mais adequado envolve o estudo sistêmico do projeto e práticas operacionais do forno de anodo, fatores comerciais e logísticos, e avaliação das propriedades que influenciam o desempenho dos refratários.

Com relação à análise técnica, parte fundamental no processo seletivo, o trabalho mostrou que os seguintes testes foram classificados como imprescindíveis para a seleção da composição mais adequada: resistência mecânica a alta temperatura, fluência, refratariedade sob carga, resistência ao choque térmico, resistência ao ataque químico e análise química. Baseado nos resultados destes testes, optou-se pela escolha do material A, que apresentou microestrutura diferenciada com elevada resistência à fadiga térmica, alta refratariedade, baixa deformação a alta temperatura, e elevada resistência ao ataque por álcalis e coque.

Conclui-se com isso, que a composição A atende as solicitações tanto dos refratários “Flue Wall Bricks” quanto dos “Tie Bricks”, permitindo a utilização de apenas uma composição para a construção do forno, o que reduz o tempo de instalação e de manutenção dos tijolos, levando a redução no custo médio de produção do metal.

Um ponto bastante importante a destacar é que, provavelmente, o custo de aquisição deste material é superior devido ao uso de matéria primas mais nobres ou processamento diferenciado e, portanto, determinar cenários que correlacionem aspectos técnicos e comerciais podem ser fundamentais para a escolha do melhor custo benefício, conforme ilustra a figura abaixo:



Figura 5.10: Cenários para a avaliação técnica-comercial dos tijolos densos.

Com base nos dados apresentados na figura 5.10, caso o produtor de alumínio opte por desempenho, o cenário composto pela composição A parece ser o mais indicado com ressalva de um maior custo na aquisição deste material. No entanto, este gasto pode ser compensado por meio da redução do custo de manutenção do forno devido à menor frequência de substituição dos tijolos, uma vez que o forno será construído com a utilização de um material de alto desempenho. Adicionalmente, a escolha por este refratário permite uma redução no tempo de reforma e/ou construção do forno já que pode ser utilizado tanto como função “Flue Wall Brick” quanto “Tie Brick”, ou seja, há maior facilidade operacional em aplicar os refratários no equipamento.

Considerando materiais que apresentaram bom desempenho e, provavelmente, um custo mais acessível, as composições C, D e F podem ser uma alternativa. Estas obtiveram um desempenho satisfatório nas propriedades termomecânicas e na resistência ao ataque químico, resultando em suas aplicações tanto para a parede quanto para a interconexão entre estas.

Já a escolha por materiais mais baratos (B, E e G) pode resultar em um equipamento de baixo desempenho uma vez que as qualidades dos refratários influenciam diretamente as operações do forno. Neste sentido, o custo evitado devido à aquisição de materiais de baixo valor comercial pode ser convertido em aumento do custo de manutenção do forno e, ao longo do tempo, esta situação pode não ser favorável ao produtor de alumínio.

Sendo assim, uma análise deve ser realizada pela empresa considerando as propriedades técnicas do refratário, as questões comerciais como o custo de aquisição dos materiais, o custo de manutenção do forno e os assuntos relacionados à logística em transportar e armazenar os tijolos na planta.

Como aplicabilidade imediata desta etapa do trabalho, pode-se citar o conhecimento técnico gerado que pode servir de ferramenta adicional para as negociações com os fornecedores de refratários uma vez que há mais de uma alternativa (material) para a construção do forno de cozimento de anodo. Adicionalmente, há possibilidade de otimizar o desempenho de forno já que o material G é o atualmente utilizado na parede do forno (“Flue Wall Brick”) e a

composição B realiza a função de “Tie Brick”. Portanto, melhorias podem ser alcançadas por meio da utilização das composições comerciais que obtiveram superior desempenho na caracterização técnica (materiais A, C, D e F), o que pode refletir em ganhos no custo de manutenção devido à menor necessidade de substituição dos tijolos refratários.

Além disto, esta fase do trabalho também contribuiu para a revisão das especificações técnicas referente aos tijolos “flue wall brick” e “tie brick” usado para fornos de anodo. No entanto, por questões de sigilo industrial, as especificações e o modo como estas foram geradas não serão apresentadas.

### **5.1.2. Análise Post Mortem**

Com o intuito de ampliar os conhecimentos não só na caracterização, mas também referente às condições de uso de refratários densos, análises post-mortem são sempre importantes, pois revelam o desempenho do refratário em condições reais de uso. Diante desta necessidade, procurou-se na Alcoa Internacional alguma situação em planta de forno de anodo do tipo aberto na qual os tijolos densos do conduto não apresentaram o desempenho esperado pelo produtor de alumínio.

O caso escolhido e estudado consistiu na análise de tijolos que foram substituídos após pouco tempo de vida útil devido ao elevado ataque químico observado pelos operadores. Como resultado desta situação, ocorreu considerável aumento no custo de manutenção do forno o que tornou a planta alvo de preocupação por parte da companhia.

Com o intuito de investigar as causas que levaram a esta substituição prematura dos tijolos, uma análise, considerando as práticas operacionais do forno, a literatura bem como a análise post mortem destes materiais, foi realizada. Assim, duas hipóteses foram determinadas e investigadas, conforme descrito na seção 4.2 e os resultados seguem abaixo:

### 5.1.2.1. Propriedades físicas dos tijolos

Esta abordagem teve por objetivo checar se houve alguma alteração na composição do tijolo refratário ou no seu processamento desde a etapa de seleção e qualificação dos materiais até a presente data. Este é um importante aspecto, pois, qualquer mudança pode influenciar o desempenho do material e qualquer aumento na permeabilidade ou na porosidade do refratário pode acelerar as reações de corrosão. Portanto, esta hipótese permite a realização de um controle de qualidade dos tijolos recebidos ao longo do tempo já que, na planta, não há procedimentos que garantam a qualidade destes refratários.

Comparando os resultados das propriedades físicas da mesma composição de tijolo, porém de diferentes lotes, observa-se que não houve qualquer alteração na qualidade do mesmo. Os resultados de porosidade, densidade e permeabilidade, praticamente, mantiveram-se constantes (Tabela 5.6). Adicionalmente, a Tabela 5.7 fornece um grande indicativo que realmente o tijolo mantém a mesma composição química ao longo do tempo. Os teores de alumina e sílica permaneceram com valores próximos a 49%-p e 46%-p, respectivamente, e outros elementos como álcalis e óxido de ferro apresentaram baixos teores para ambas as condições.

Além disto, com o intuito de verificar as condições de queima do tijolo como a temperatura final e o tempo, as fases cristalográficas presentes nos tijolos em diferentes lotes também foram analisadas. A figura 5.11 mostra o perfil da difração de raios X indicando a presença de mulita, cristobalita, rutilo, quartzo e córindon como fases principais em ambos os tijolos.

Portanto, se um aumento do ataque químico foi detectado pelo produtor de alumínio, provavelmente, isto não está relacionado à qualidade do refratário uma vez que os tijolos ao longo do tempo não apresentaram mudança significativa em suas propriedades. Assim, a segunda hipótese do trabalho foi investigada, sendo tópico da próxima seção.

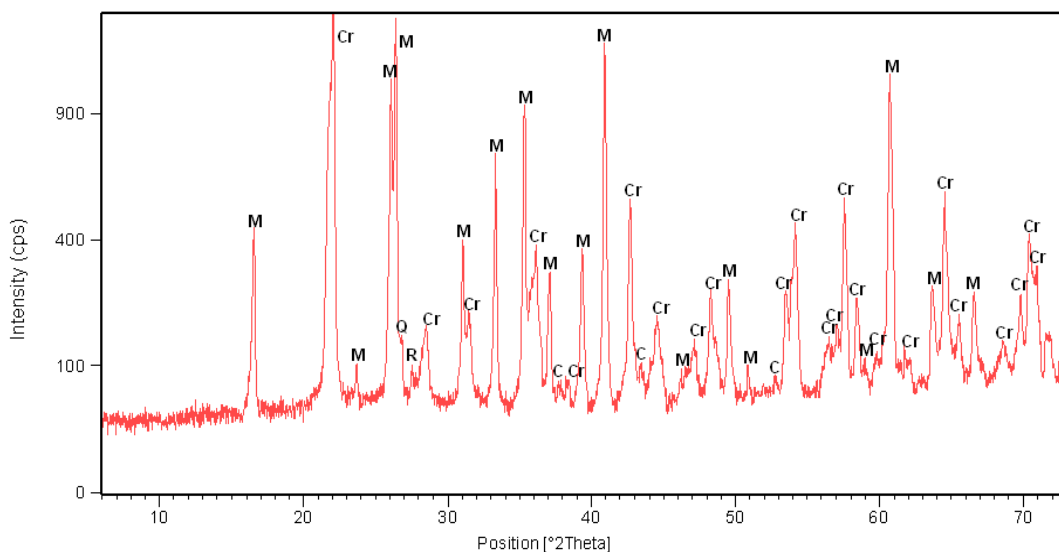


Tabela 5.6: Propriedades físicas dos tijolos em função do tempo.

	<b>Qualificação</b>	<b>Atual</b>
<b>Porosidade (%)</b>	14.00 ± 0.60	12.17 ± 0.32
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.41 ± 0.01	2.46 ± 0.01
<b>k<sub>1</sub> (m<sup>2</sup>)</b>	2.43 E-13	7.13 E-13
<b>k<sub>2</sub> (m)</b>	1.87 E-08	3.87 E-08

Tabela 5.7: Análise química dos tijolos em função do tempo.

<b>(%)</b>	<b>Qualificação</b>	<b>Atual</b>
<b>Perda ao fogo</b>	0,09	0,08
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,73	46,67
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	48,85	49,11
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,39	1,28
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,32	2,23
<b>CaO</b>	0,11	0,10
<b>MgO</b>	0,07	0,05
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,15	0,13
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,02	0,03
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,06	0,06
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06	0,05
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	0,03
<b>SO<sub>3</sub></b>	-	0,01



M	-	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	-	Mulita
Cr	-	$\text{SiO}_2$	-	Cristobalita
R	-	$\text{TiO}_2$	-	Rutilo
Q	-	$\text{SiO}_2$	-	Quartzo
C	-	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	Córindon

Figura 5.11: Representação da difração de raios X para os tijolos recebidos na etapa de qualificação que apresenta o mesmo perfil que o recebido e retirado de lotes recentes.

### 5.1.2.2. Análise post mortem dos tijolos usados

#### 5.1.2.2.1. Inspeção visual

Três tijolos da parede refratária de diferentes regiões do forno e todos apresentando a mesma composição e 83 ciclos de vida útil foram visualmente analisados, conforme ilustra a figura 5.12.

O primeiro aspecto importante a ser destacado é que todas as amostras apresentaram mudança de coloração ao longo da transversal do tijolo, ou seja, do lado do anodo (A) até o lado do queimador (C). No entanto, comportamentos distintos foram observados para cada amostra analisada: a amostra 1 não apresentou qualquer variação dimensional quando comparada às dimensões do tijolo sem uso e observa-se interfaces claras de coloração ao

longo do refratário, com um tom mais escuro no lado do anodo até regiões mais claras no lado oposto. A amostra 2 apresentou elevada retração e deposição de carbono em toda a extensão do tijolo devido à intensa corrosão durante a vida útil do material. A amostra 3, além da mudança de coloração no tijolo, apresentou uma camada de coque impregnada no lado do anodo do refratário o que, provavelmente, resultou no aumento do custo de manutenção do forno devido à necessidade de limpeza do tijolo.

Portanto, estes três distintos comportamentos observados na inspeção visual são um forte indício que a posição do tijolo dentro do forno pode determinar a intensidade de corrosão dos tijolos. Provavelmente, o gradiente de temperatura e as distintas solicitações termomecânicas são os parâmetros determinantes no comportamento de corrosão em cada tijolo. No presente trabalho, não foi possível correlacionar a intensidade do ataque químico nos tijolos e o projeto do forno devido à falta de informação sobre a posição dentro do sistema de cada amostra analisada.

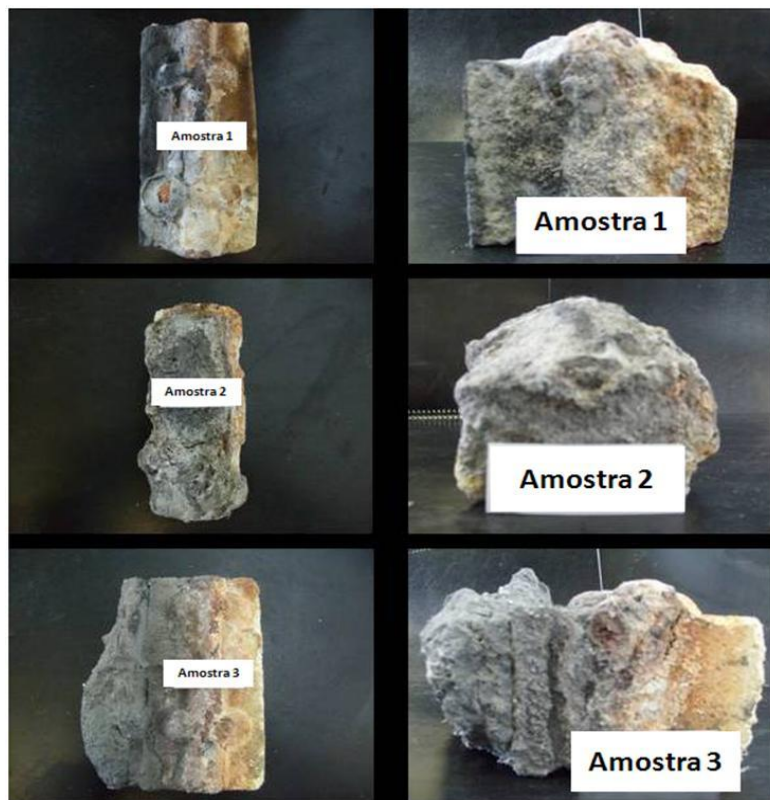


Figura 5.12: Fotografias das amostras usadas 1, 2 e 3 após 83 ciclos de vida.

#### 5.1.2.2.2. Análise Química

De acordo com a literatura, 5 elementos principais podem reagir com a microestrutura do refratário, reduzindo a sua vida útil: álcalis, óxido de ferro, enxofre, flúor e monóxido de carbono. Os resultados considerando cada elemento encontram-se abaixo:

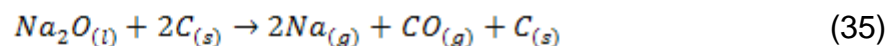
##### ÁLCALIS

A figura 5.14 mostra o perfil do teor de álcalis presente nas amostras usadas e na composição do tijolo novo, ou seja, sem uso. Assim, 4 comportamentos distintos foram observados: o tijolo sem uso apresentou o menor valor de álcalis, sendo constante em todo o tijolo. A amostra 1 apresentou alta concentração de álcalis na região do tijolo que fica em contato com o anodo (A) e na parte central (B), e menor quantidade de álcalis à medida que se aproxima do lado do queimador (C). Provavelmente, os gases alcalinos permearam os poros dos tijolos e reagiram com a sua microestrutura para formar novas fases como a caliofilita e a nefelina, conforme descrito na seção 3.2.3.1.3. Após o ataque, estes elementos preencheram os poros do tijolo e atuaram como barreiras físicas à penetração adicional de gases, resultando na baixa concentração observada na região do tijolo que está próxima aos queimadores. É importante comentar que esta explicação é apenas uma hipótese e, para uma melhor compreensão, um estudo mais detalhado deve ser realizado, visto que fases em quantidades menores que 5% em volume não são detectadas na difração de raios X.

Um comportamento distinto foi observado no corpo de prova 2: elevada concentração de álcalis ao longo do tijolo. Isto ocorreu devido ao elevado ataque químico que aliado a alta temperatura, acelerou a corrosão no material, induzindo aos elevados níveis de retração, conforme observado na figura 5.13. Como resultado, tanto o alto teor de álcalis quanto a profunda penetração dos gases nos tijolos foram constatados.

A amostra 3 apresentou comportamento similar à amostra 1 com elevado teor de álcalis no centro do tijolo e menor concentração no lado do

queimador. Entretanto, no lado do anodo, a concentração foi próxima ao tijolo novo, ou seja, o teor de álcalis praticamente manteve-se nos patamares do material sem uso. De acordo com simulações termodinâmicas (condições de equilíbrio), uma possível reação pode ocorrer entre o carbono e o óxido de sódio a alta temperatura e baixas pressões parciais de  $O_{2(g)}$  (entre  $1,52 \cdot 10^{-18}$  atm e  $3,70 \cdot 10^{-16}$  atm) [31]:



Portanto, a presença de carbono sólido e óxido de sódio, em uma atmosfera redutora como a da aplicação, pode gerar carbono sólido e outros gases como o de sódio e o monóxido de carbono, prejudicando o desempenho do refratário.

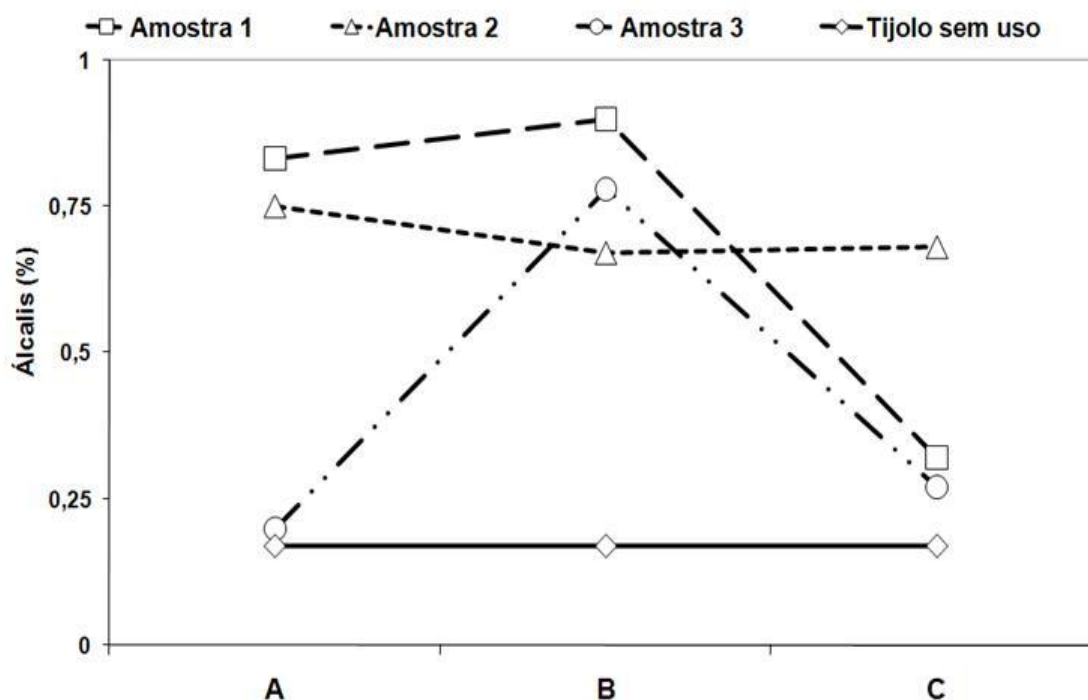


Figura 5.13: Teor de álcalis nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).

## ÓXIDO DE FERRO

De acordo com a figura 5.14, todas as amostras pós-uso apresentaram comportamento bastante similar na qual o teor de óxido de ferro foi menor, quando comparado ao material sem uso, ao longo de todo o tijolo. Como mencionado anteriormente, a redução deste óxido gera ferro metálico que, por sua vez, reage com o monóxido de carbono presente na atmosfera do forno. Como produto final desta reação (equação 4), carbono sólido é gerado e este é depositado nos poros dos tijolos, causando tensões e, conseqüentemente, trincas que reduzem a vida útil dos materiais. Sendo assim, a busca por composições de refratários com baixo teor de óxido de ferro são sempre desejáveis para fornos de anodo com o intuito de evitar tensões mecânicas devido à deposição de carbono na microestrutura do material.

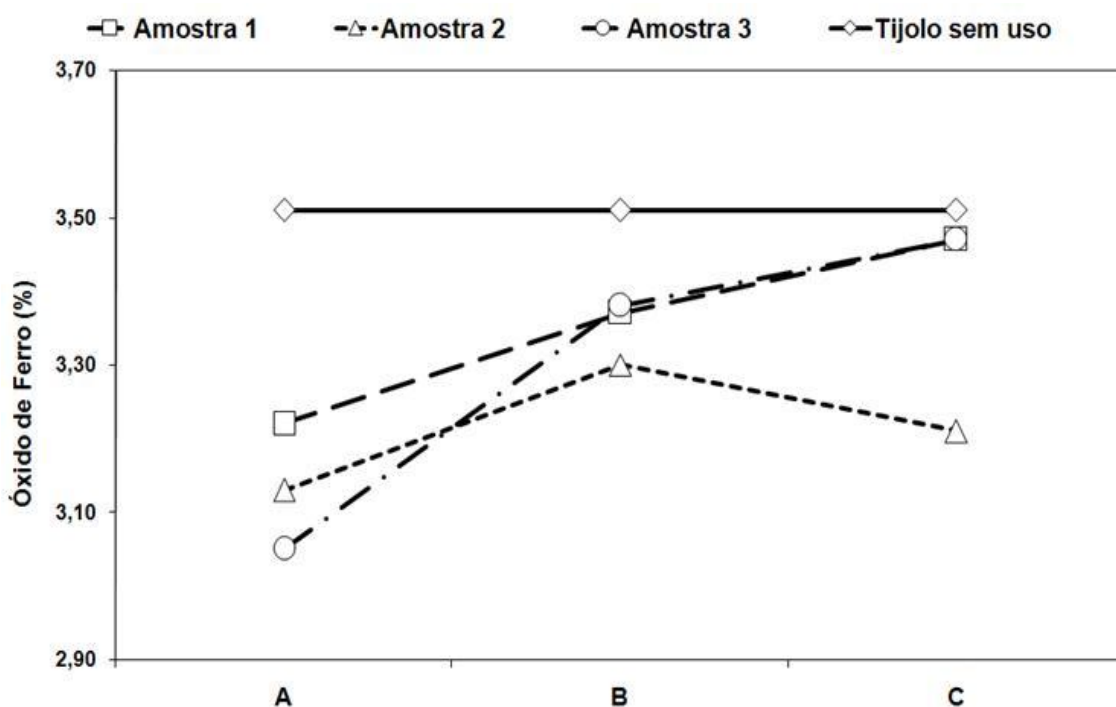


Figura 5.14: Teor de óxido de ferro nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).

## ENXOFRE

Todas as amostras apresentaram aumento no teor de enxofre, principalmente, no lado em contato com o anodo (A), conforme ilustra a figura 5.15. Comparando estes resultados com os obtidos na tabela 5.7, observa-se que a origem do enxofre no sistema não está relacionada à composição do refratário. Assim, uma investigação foi realizada de forma a identificar a fonte de enxofre presente no forno, sendo descrita na próxima seção. Adicionalmente, o enxofre disponível pode combinar com o vapor d'água presente na atmosfera do forno para formar ácido sulfúrico. Este, por sua vez, corrói a microestrutura do refratário, prejudicando o seu desempenho durante a aplicação.

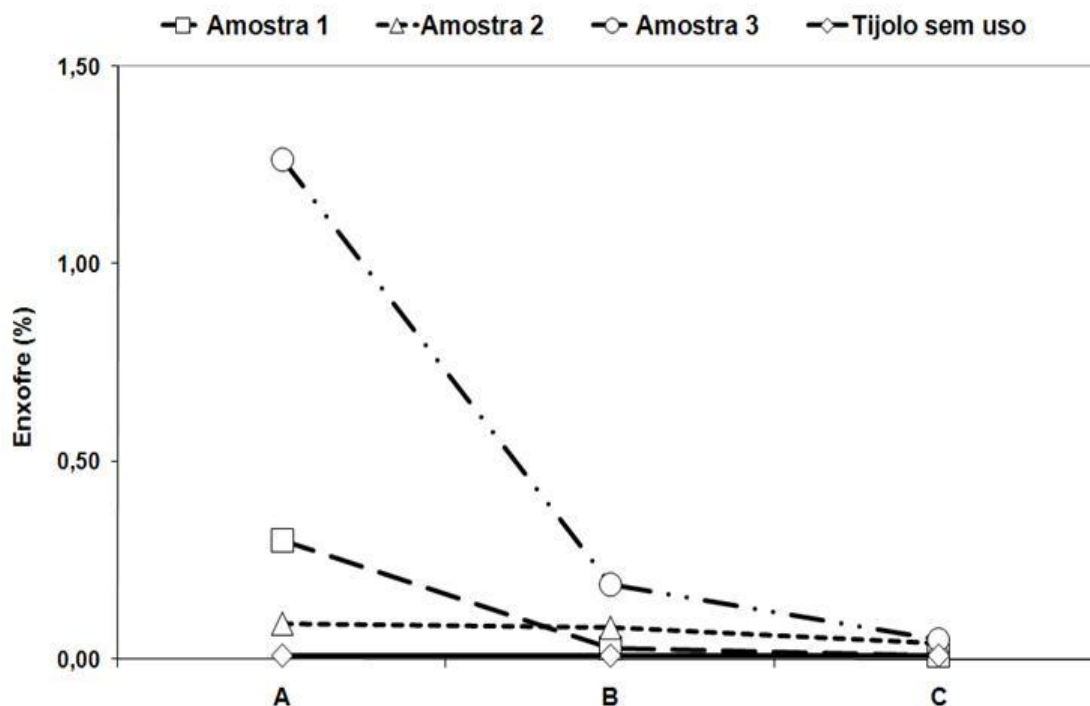


Figura 5.15: Teor de enxofre nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).

## FLÚOR

A figura 5.16 mostra um interessante comportamento, na qual o teor de sílica nas amostras 1 e 2 diminuíram, principalmente, na região do tijolo em contato com o coque fluido. Provavelmente, uma reação ocorreu entre flúor e

sílica, gerando  $\text{SiF}_{4(g)}$  que, por sua vez, causa trincas ao sair do refratário, conforme apresentado na equação 5. Entretanto, a amostra 2 apresentou um distinto comportamento na qual o teor de sílica aumentou nas extremidades do tijolo. Como mencionado anteriormente, este corpo de prova sofreu intenso ataque químico durante a sua vida útil, levando a um mecanismo de corrosão atípico quando comparado às demais amostras. Uma das hipóteses para tal efeito está relacionada à posição do tijolo dentro do forno, ou seja, o local no qual o refratário está inserido no sistema influenciará o nível de corrosão do material uma vez que altas temperaturas e ambiente mais severos podem acelerar o ataque químico, levando a comportamentos não esperados de corrosão. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados com o objetivo de comprovar esta hipótese.

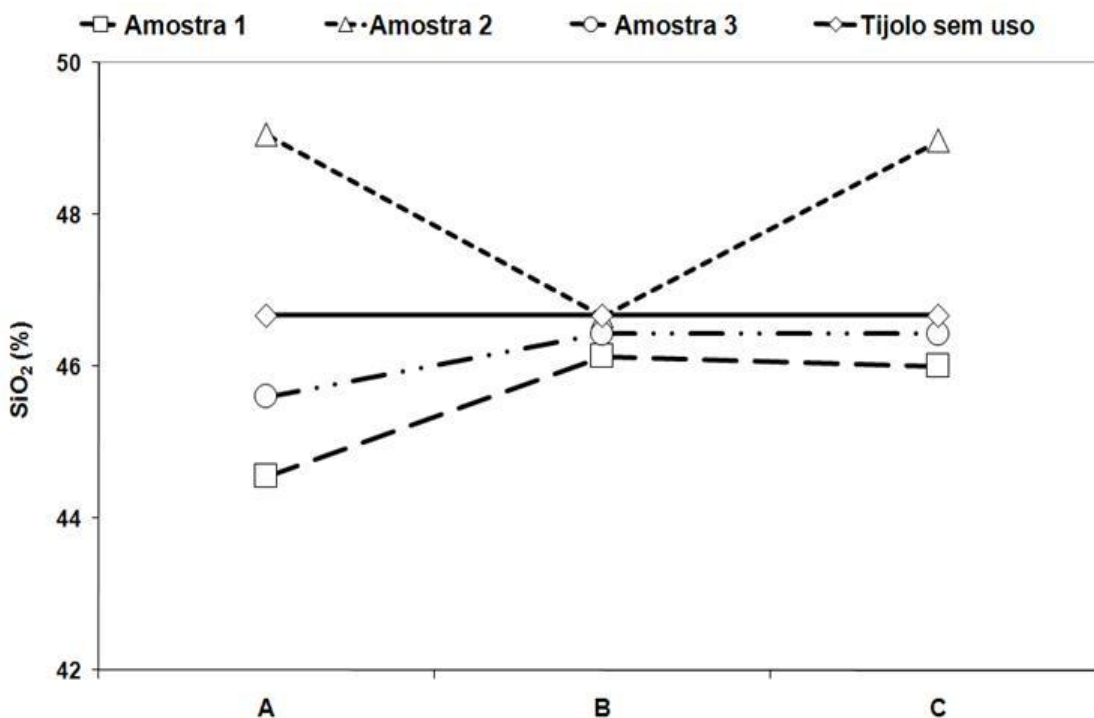


Figura 5.16: Teor de sílica nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).

#### MONÓXIDO DE CARBONO

Analisando as amostras e os resultados obtidos na análise química (Tabela 5.7), verifica-se uma relação entre o teor de carbono presente nos



refratários e a etapa de inspeção visual dos tijolos. O corpo de prova 3, principalmente, apresentou uma camada impregnada de coque na face em contato com o coque fluido que refletiu no alto teor de carbono, conforme mostra a figura 5.17. Um ponto importante a ser destacado é que a formação de uma camada de coque não é desejável uma vez que reduz a área útil destinada ao anodo. Portanto, neste caso, a operação de limpeza dos tijolos deve ser adicionada ao processo, aumentando os custos com manutenção dos refratários. Adicionalmente, trincas podem ser geradas nos materiais devido aos impactos causados nesta operação.

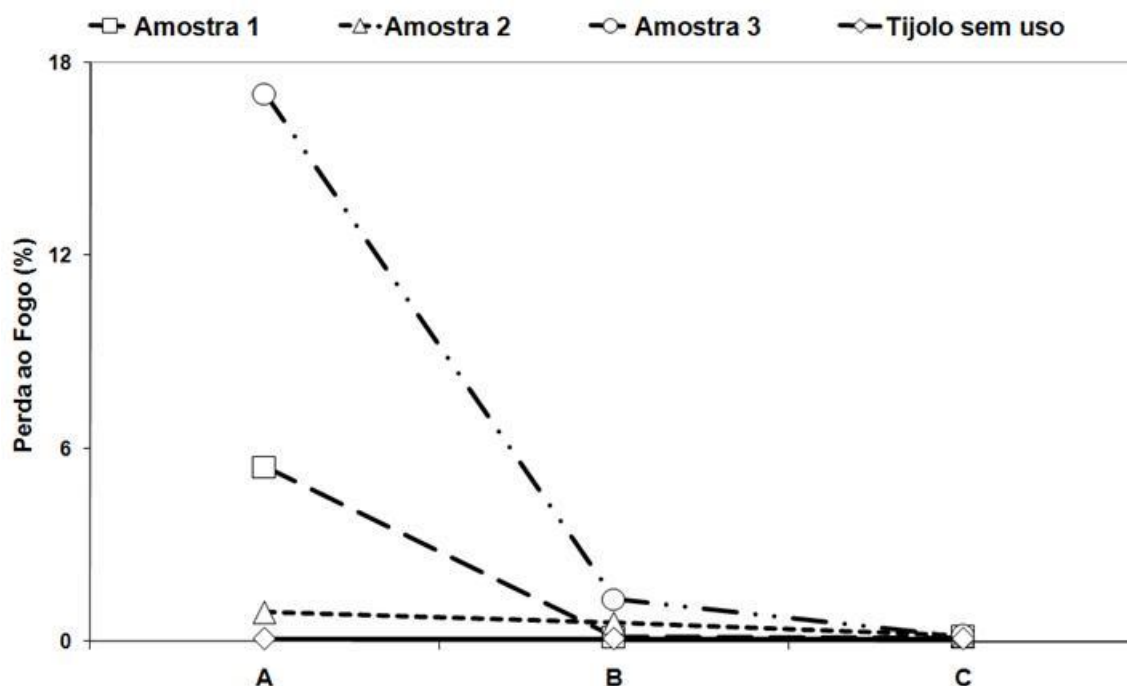


Figura 5.17: Teor de carbono nos tijolos (as linhas são apenas para guiar a visualização).

Considerando os resultados acima, observa-se que a análise química é uma boa ferramenta para estudo post mortem dos tijolos densos, conferindo um bom indicativo do nível de corrosão dos materiais. Em alguns casos, uma correlação clara entre aspectos visuais e a análise química foi observada e, de acordo com os dados coletados, aparentemente, a posição do tijolo dentro do forno influencia diretamente o grau de ataque químico nos refratários.

Adicionalmente, os resultados obtidos neste trabalho concordaram com os da literatura uma vez que a deposição de carbono nos poros dos tijolos, o aumento da concentração de álcalis na região do refratário em contato com o coque bem como a perda ou redução da  $\text{SiO}_2$  em sua composição foram citados como as principais mudanças ocorridas na microestrutura do material durante o uso [51].

Entretanto, somente a análise química não é suficiente para garantir que as reações sugeridas na literatura e no presente trabalho realmente ocorreram na microestrutura do tijolo. Assim, a difração de raio X foi realizada para os materiais quimicamente atacados.

#### *Difração de raios X*

Com base nos resultados acima, verifica-se elevado ataque químico nos tijolos. Entretanto, os resultados de difração de raios X apresentaram distribuição de fases semelhantes para todas as amostras analisadas onde mulita, cristobalita, rutilo, quartzo e córindon são as principais fases cristalinas encontradas na microestrutura dos tijolos (figura 5.18).

Analisando a intensidade do pico de cristobalita, verifica-se um comportamento similar para todos os corpos de prova, ou seja, o tamanho do pico aumenta à medida que se aproxima do lado do queimador (lado C). Provavelmente, isto está associado à reação da sílica com álcalis e flúor (equações 14 e 15), gerando novas fases como caliofilita e nefelina que não foram detectadas no DRX. Um ponto importante a destacar é que este ensaio detecta as fases cristalinas com teor acima de 5% volume na amostra. Portanto, a ausência destas pode estar relacionada à sua baixa concentração nos corpos de provas analisados, ou seja, não há como afirmar que a reação não ocorreu devido à não detecção destas no DRX. Para isto, o uso da microscopia ótica ou eletrônica pode ser uma ferramenta interessante na detecção destas fases.

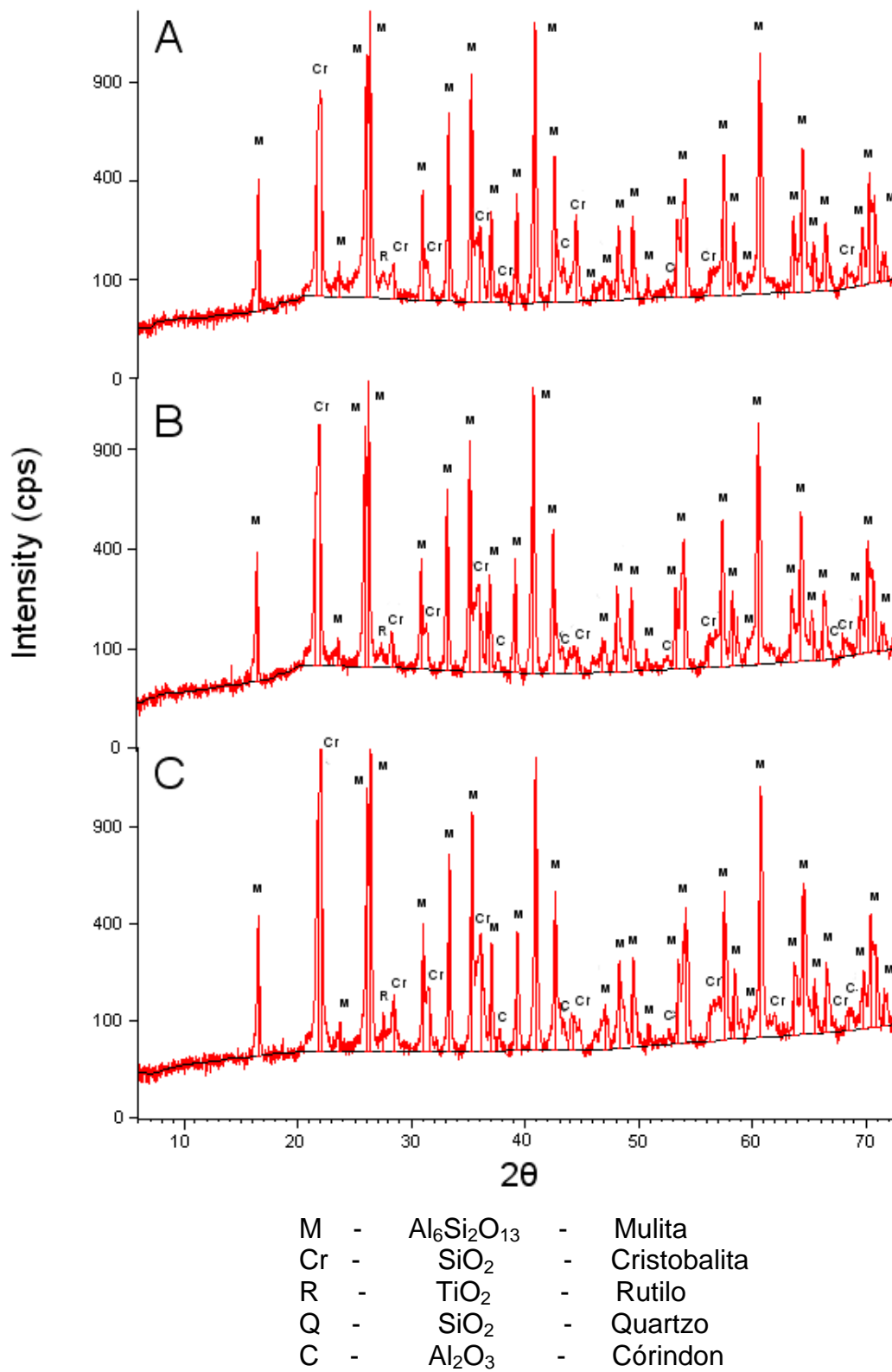


Figura 5.18: Representação da difração de raios X das amostras 1, 2 e 3.

Portanto, a análise post mortem confirmou que a falha nos tijolos está, principalmente, relacionada à presença de vários elementos prejudiciais aos materiais, resultando no intenso ataque químico observado. Assim, o próximo passo do estudo focou na identificação da origem de cada elemento dentro do forno com o intuito de reduzir as suas concentrações e, conseqüentemente, minimizar a corrosão por meio de um ambiente menos severo ao refratário.

Durante o cozimento do anodo outras duas matérias primas presentes nos fornos podem ser responsáveis por dar origem a estes elementos prejudiciais aos tijolos: o anodo verde e o coque fluido. Desta forma, uma investigação considerando a composição química destas matérias primas, ao longo do tempo, foi realizada com o objetivo de verificar a relação entre estas e a intensidade de corrosão dos tijolos.

#### ANODE VERDE

A figura 5.19 mostra duas situações distintas ocorrendo simultaneamente no forno:

- desde 2003, o anodo verde, que é composto por piche, coque verde e anodo reciclado (butts), apresentou uma redução no teor de reciclados até meados de 2007 (linha pontilhada em azul). Como o anodo reciclado é a principal fonte de álcalis no sistema (óxido de sódio e óxido de potássio), aparentemente, observa-se que o ambiente do forno vem se tornando menos severo ao refratário devido a esta redução dos reciclados na composição do anodo verde, promovendo um menor ataque químico ao refratário.
- o teor de sódio no anodo reciclado também foi reduzido com o tempo (linha contínua em vermelho). Portanto, a operação de remoção dos álcalis presentes na composição do anodo verde foi eficaz, tornando o ambiente menos severo ao tijolo desde 2004.

No entanto, considerando a figura 5.20, verifica-se que a diferença entre a quantidade de sódio do anodo verde e do anodo cozido aumentou significativamente no ano de 2003 (linha pontilhada), ou seja, grande concentração de álcalis permaneceu dentro do sistema. Assim, esta elevada disponibilidade de elementos prejudiciais tornou o ambiente do forno severo ao

refratário, resultando em elevado ataque químico e, conseqüentemente, a redução da vida útil dos materiais.

Para confirmar a hipótese de que algum evento ocorreu em 2003, causando a corrosão nos tijolos, uma tabela foi preparada correlacionando o teor de enxofre e de ferro no anodo verde ao longo do tempo (Tabela 5.8). Verifica-se que a concentração destes dois componentes aumentou em 2003 e, neste caso, o anodo verde também pode ser citado como responsável introduzir enxofre e ferro no sistema em questão. Portanto, como alternativa viável ao aumento do desempenho dos tijolos, o controle periódico da composição química do anodo verde deve ser realizado para verificar se não houve aumento da concentração de álcalis, enxofre e ferro no ambiente do forno.

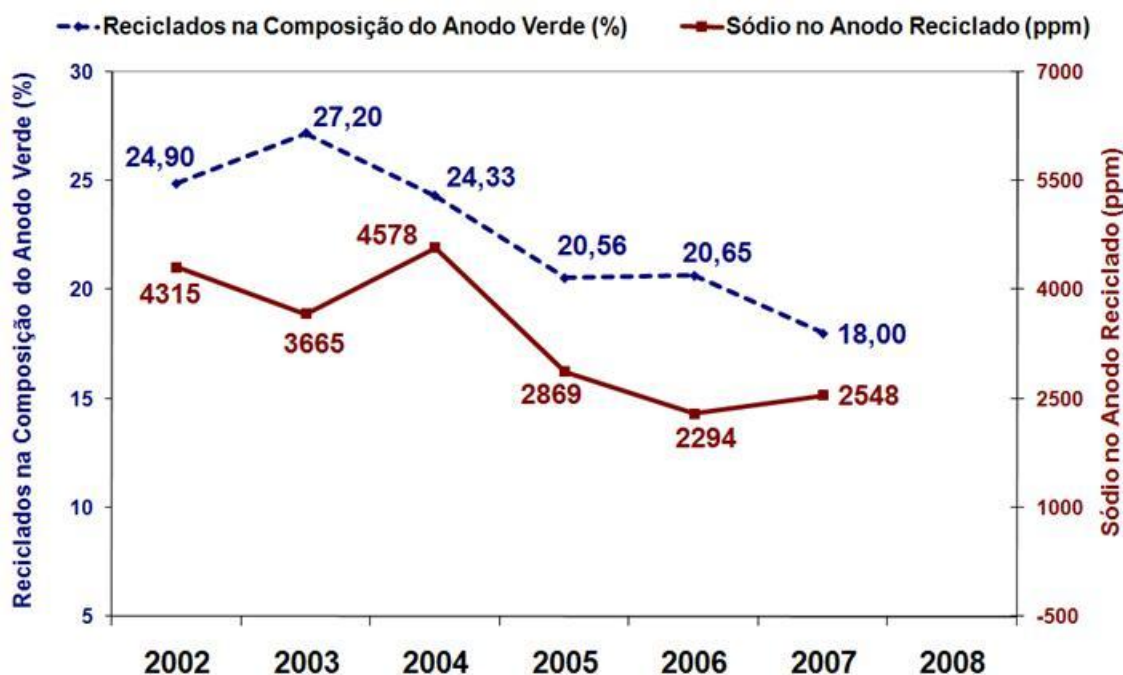


Figura 5.19: Composição do anodo verde em função do tempo.

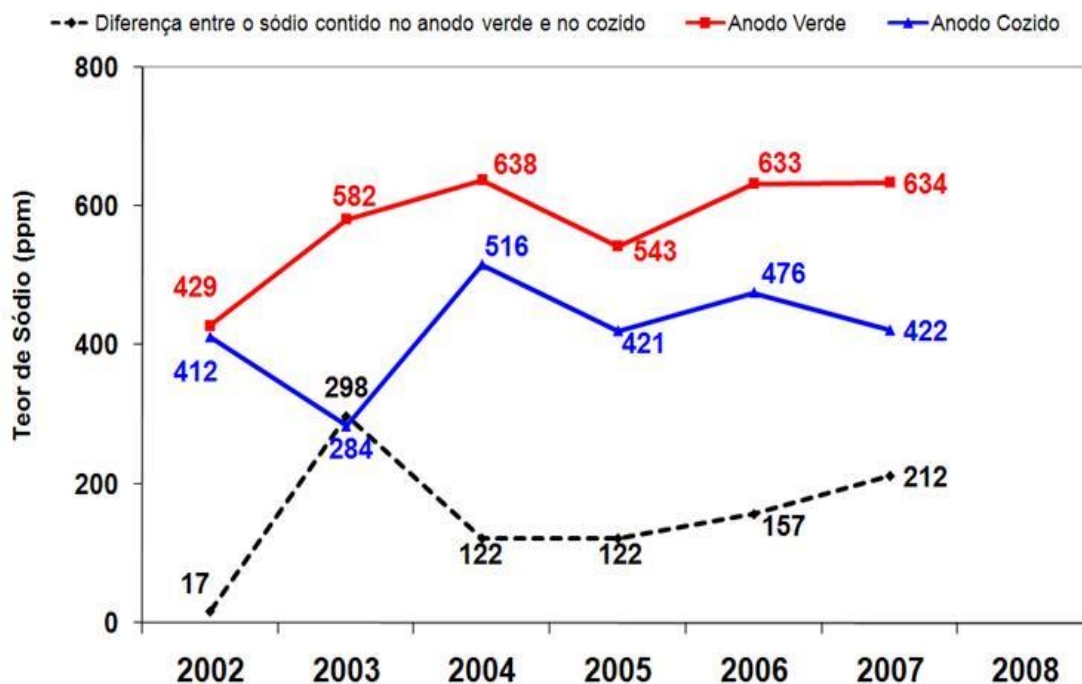


Figura 5.20: Teor de sódio no anodo em função do tempo.

Tabela 5.8: Enxofre e ferro presente no anodo verde em função do tempo.

	Enxofre (%-p)	Ferro (ppm)
2002	1,48	961
2003	1,50	1483
2004	1,60	1125
2005	1,59	1217
2006	1,57	1364
2007	1,63	1150

## COQUE FLUIDO

Como o anodo verde, o coque fluido também possui um importante papel no desempenho dos materiais. De acordo com a Tabela 5.9, o enxofre presente no ambiente está principalmente relacionado ao coque fluido. Adicionalmente, um novo elemento foi observado: vanádio. Este quando combinado com álcalis gera fases de baixo ponto de fusão nos refratários,

reduzindo a refratariedade dos materiais [27]. Assim, se possível, em cada lote de coque fluido recebido na planta, o controle da composição química da matéria prima deve ser efetuado com o intuito de evitar um ambiente químico severo ao refratário.

Tabela 5.9: Composição do coque fluido.

(%-p)	Ferro	Vanádio	Enxofre	Silício	Outros
Coque Fluido	0,0022	0,135	5,1	0,0018	0,5

### 5.1.2.2.3. Discussões parciais referente à análise post mortem

Comparando os resultados obtidos para o mesmo material, mas, de lotes distintos, verifica-se que não houve qualquer mudança na composição do refratário que poderia prejudicar o seu desempenho durante a aplicação. Assim, neste caso, a baixa vida útil verificada não está relacionada à qualidade do tijolo recebido.

Além disto, um aspecto bastante importante ao produtor de alumínio deve ser considerado: a freqüente realização do controle de qualidade dos refratários utilizados nas plantas. Com isto, pode-se garantir que o material recebido tenha a mesma qualidade do refratário testado na etapa da qualificação, ou seja, a reprodutibilidade das propriedades dos refratários de lote para lote, certificando o elevado desempenho do forno.

A análise post mortem também confirmou a severa corrosão nos tijolos. Com o intuito de aumentar a vida útil dos materiais, sugere-se que a concentração dos elementos prejudiciais aos refratários seja reduzida dentro do ambiente do forno por meio do controle periódico da composição química tanto do anode verde quanto do coque fluido. Adicionalmente, a busca por composições de refratários de baixo teor de álcalis e sílica deve ser sempre mantida.

Como principal hipótese para o aumento da corrosão dos tijolos, algum evento ocorrido em 2003 dentro do forno deve ser destacado. Esta hipótese foi

confirmada pelo produtor de alumínio visto que naquele ano, uma elevada quantidade de anodo verde foi comprada de outra planta, aumentando a concentração dos elementos prejudiciais aos materiais no ambiente do forno. Com isto, houve aumento do custo de manutenção do forno devido à redução da vida útil dos refratários.

Como conseqüência imediata deste estudo, a empresa optou por não substituir o refratário utilizado atualmente nesta planta por um que apresentasse desempenho superior visto que a análise post mortem detectou o ambiente do forno como a principal causa para a redução da vida útil dos materiais e não a qualidade do refratário. Assim, observa-se que esta fase do trabalho permitiu ao produtor de alumínio uma economia considerável já que não houve necessidade de substituição da composição dos tijolos.

### **5.1.3 Análise Sistêmica dos Tijolos Densos**

Com base nos resultados obtidos até o momento, observa-se que a otimização do desempenho do forno depende de uma análise sistêmica dos refratários densos utilizados nos condutos. Primeiramente, torna-se fundamental selecionar a composição comercial que apresentou o melhor desempenho técnico de forma a garantir que o forno seja construído com o melhor material encontrado no mercado. De acordo com os dados, a composição "A" apresentou o superior desempenho devido às suas elevadas propriedades termomecânicas associadas à elevada resistência ao ataque químico.

Torna-se também necessário entender os motivos pelo qual os refratários são substituídos antes do tempo esperado. Segundo os resultados obtidos, a corrosão é o principal parâmetro na determinação da vida útil dos tijolos, sendo que a redução da concentração dos elementos prejudiciais dentro do forno parece ser uma alternativa interessante quando se busca minimizar custos.

Desta forma, por meio dos procedimentos acima, espera-se aperfeiçoar o desempenho do forno de anodo por meio do aumento da vida útil dos tijolos



que permitirá que os custos com manutenção de refratários sejam efetivamente reduzidos. Além disto, estes procedimentos também atuam na redução significativa da quantidade de rejeitos de refratários densos para tal aplicação. Butter [52] comenta que, em fornos de anodo, aproximadamente 150 mil toneladas por ano de rejeitos de tijolos densos são geradas no mundo, ou seja, qualquer alternativa com foco em otimização do desempenho dos refratários pode contribuir para a redução de rejeitos refratários.

Este mesmo autor relatou também a utilização destes como matérias primas para novos tijolos na mesma aplicação. Entretanto, o elevado teor de sódio e de carbono na composição do material após-uso foram citadas como os principais desafios para a reciclagem destes [52]. De acordo com o presente trabalho, uma das possibilidades sugeridas para resolver tais desafios está em melhorar a eficiência de limpeza dos anodos reciclados que compõem a composição do anodo verde. Sabe-se que a principal fonte de álcalis no sistema é o anodo reciclado e, portanto, uma operação mais eficaz pode efetivamente contribuir para tijolos mais “limpos” ou até isentos de sódio. Portanto, a viabilização do uso destes rejeitos refratários parece ser uma tarefa bastante complexa visto que depende tanto do produtor de refratário quanto do usuário. Contudo, este assunto torna-se ainda mais desafiador e motivador uma vez que a tendência é de plantas sustentáveis.

### **5.3 Refratários Isolantes**

Até o presente momento, atenção foi dada exclusivamente aos refratários densos e quais as alternativas encontradas para a redução dos custos do forno de anodo. No entanto, o projeto do equipamento consiste também de revestimento isolante, onde 3 tipos de refratários isolantes tanto na lateral quanto no fundo do sistema realizam a função de conservar calor. Neste sentido, 12 composições de tijolos isolantes e 3 concretos isolantes comerciais foram caracterizados em laboratório com o intuito de buscar o melhor custo benefício ao produtor de alumínio considerando, primeiramente, a conservação

de energia que é a principal função deste material e, posteriormente, desempenho.

### 5.3.1 Projeto Isolante da Lateral do Forno

De acordo com o projeto do forno (figura 3.11), o revestimento lateral consiste no tijolo denso que está em contato com o coque fluido, 3 camadas de isolantes refratários e o concreto civil que faz a interface com o ambiente. Neste sentido, o transporte de calor ocorre por meio da interação entre estes materiais, ou seja, há 4 alternativas para cada classe de tijolos isolantes ( $0,6\text{g/cm}^3$  e  $0,8\text{g/cm}^3$ ) e 3 possibilidades para o concreto, sendo que o tijolo denso e o concreto civil foram mantidos constantes para os cálculos. Portanto, no total são 48 alternativas para a construção do revestimento isolante.

No entanto, apenas 5 sistemas de revestimento isolante (Tabela 5.10) foram selecionados para entender a influência das propriedades térmicas dos refratários, como a condutividade térmica, na perda de calor para o ambiente bem como na temperatura de face fria do concreto civil. Para todos os casos estudados, a temperatura de face quente escolhida foi de  $1250^\circ\text{C}$  para o tijolo denso que é a condição mais severa aos materiais.

Tabela 5.10: Descrição dos sistemas de revestimento isolante.

Simulação	Tijolo "Flue Wall Brick"	Tijolo Isolante $0,8\text{g/cm}^3$	Tijolo Isolante $0,6\text{g/cm}^3$	Concreto Isolante $1,3\text{g/cm}^3$	Concreto Civil
1	Material G da seção 5.1.1.	A08	A06	E13	Concreto Civil Convencional
2		A08	A06	D13	
3		A06	A06	D13	
4		C08	C06	C13	
5		D08	D06	D13	

Antes da apresentação dos resultados, é importante entender a tabela 5.10. Todas as simulações consideram tanto as propriedades do tijolo denso quanto do concreto civil constantes, portanto, apenas os refratários isolantes

são variáveis. Como ilustração, a legenda A08 refere-se ao tijolo de densidade  $0,8\text{g/cm}^3$  da empresa A e este raciocínio foi aplicado aos demais materiais.

A simulação 1 foi considerada como padrão uma vez que é o sistema utilizado atualmente na aplicação, sendo composto pelas composições A06, A08 e E13 e, portanto, 2 empresas de refratários são responsáveis por fornecer os materiais isolantes ao produtor de alumínio.

O sistema 2 foi selecionado com o intuito de avaliar a influência da substituição do atual concreto por um que apresentasse menor condutividade térmica (D13).

Já a simulação 3 refere-se ao revestimento que apresentou superior desempenho em relação à conservação de calor. Neste caso, o material A06 foi selecionado para ambas classes de tijolos isolantes e a composição D13 para o concreto devido às suas baixas condutividades térmicas.

Os sistemas 4 e 5 consistem de alternativas que envolvem apenas uma empresa de refratários para todo o revestimento isolante. O primeiro está relacionado à empresa C e o último, à D. Esta é uma abordagem interessante, pois, permite a redução do custo do frete uma vez que o volume de material a ser transportado de um mesmo local ao outro é maior. Adicionalmente, esta alternativa facilita a construção ou reforma do forno já que trata se apenas de um fornecedor de refratário para todo o revestimento.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 5.11), verifica-se que qualquer simulação pode ser selecionada para o projeto do forno quando o foco é temperatura de face fria do concreto civil. A máxima diferença observada foi de  $6^\circ\text{C}$  entre os sistemas 3 e 5 e, provavelmente, esta diferença não será detectada durante o tratamento térmico do anodo devido a complexidade nas condições de operação do forno. Adicionalmente, é importante destacar que os valores obtidos nas simulações foram realizados conforme o procedimento descrito na seção 4.4.3 em que o software de simulação térmico desenvolvido entre o GEMM e a Alcoa foi utilizado. Os resultados de condutividade térmica foram obtidos por meio da caracterização dos materiais, sendo descritos na Tabela 5.12.

Adicionalmente, de acordo com a figura 5.21, observa-se que os materiais isolantes podem ser considerados como os principais agentes para a queda de temperatura ao longo do revestimento, protegendo, assim, o concreto civil das altas temperaturas do forno. Comparando os perfis térmicos das simulações, verifica-se a semelhança nas curvas obtidas para todos os sistemas sugeridos, já que praticamente todos apresentaram temperatura de face fria bastante próxima, conforme discutido anteriormente.

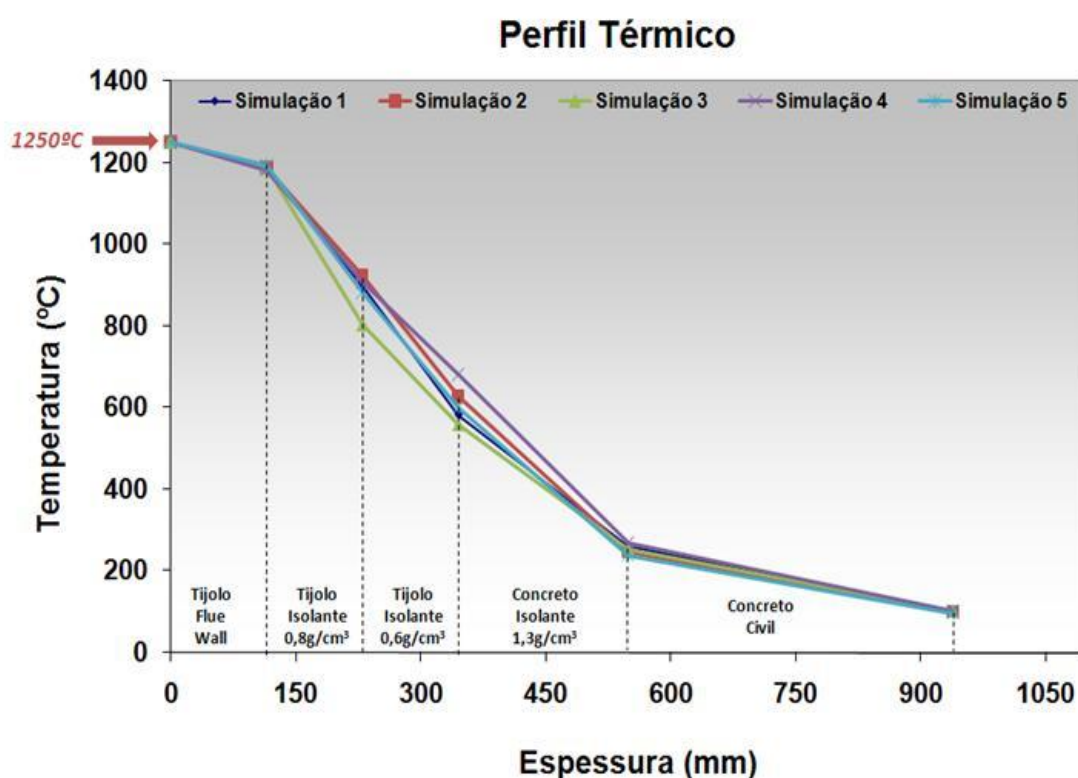


Figura 5.21: Perfil térmico das simulações sugeridas para o revestimento isolante da lateral do forno.

Tabela 5.11: Temperatura de face fria do concreto civil e perda de calor das simulações sugeridas.

Simulação	Temperatura de Face Fria (°C)	Perda de Calor (W/m <sup>2</sup> )
1	102	810
2	99	757
3	97	718

4	100	837
5	103	863

Em relação à perda de calor para cada simulação (Tabela 5.11), um elevado desvio nos valores foi observado. A diferença entre o sistema mais otimizado (simulação 3) e a configuração utilizada atualmente (simulação 1) foi de  $92\text{W/m}^2$  e em caso da escolha pelo sistema 5, a perda de calor será elevada em  $53\text{W/m}^2$ . Diante destes resultados, esforços foram realizados para quantificar as perdas de calor apresentadas pelas simulações e os resultados seguem a figura 5.22. É importante destacar que os cálculos foram realizados considerando a lateral do forno com uma área de  $110,40\text{m}^2$  e que cada ciclo de queima de um Fire ocorre em 192 horas. Adicionalmente, cada tonelada de combustível gera  $38,2\text{MJ}$  de energia térmica.



Figura 5.22: Consumo de combustível versus simulações sugeridas.

Em um equipamento em que o consumo de energia estimado alcança valores próximos a 20 milhões de dólares, uma redução de 30 mil de dólares

(diferença entre a simulação 1 e a simulação 3 – figura acima) representa aproximadamente 0,15% do total gasto do forno. Neste momento, um aspecto deve ser discutido: a complexidade de operação do forno. A literatura mostra que o consumo de energia depende de vários fatores simultaneamente, tais como operação, temperatura final de queima, composição química do anodo verde, entre outros [9]. Relatos industriais confirmaram tal aspecto e adicionaram que estes influenciam significativamente o consumo de energia, alterando o gasto entre os anos. Portanto, em caso de economia de energia seria praticamente impossível garantir que esta estaria relacionada somente à mudança no revestimento isolante.

Por outro lado, ao considerarmos o efeito do tempo que estes materiais permanecem no equipamento, verifica-se o potencial de redução de 210 mil dólares, visto que 7 anos é o período aproximado de vida útil. Assim, a longo prazo, parece vantajoso a substituição do revestimento atual por composições otimizadas para a conservação de energia. No entanto, para que isto ocorra é necessário garantir que os materiais caracterizados apresentem elevado desempenho termomecânico, ou seja, uma vida útil mínima de 7 anos.

De acordo com as tabelas 5.15 e 5.16, todas as composições apresentaram comportamento semelhante na qual: 1) a temperatura máxima de trabalho dos materiais foi superior a 1200°C; 2) a deformação por fluência a 1000°C foi inferior a 0,2% sob uma tensão de compressão de 0,02 MPa que é consideravelmente mais severa que a aplicação (0,003MPa); 3) tanto o módulo de ruptura à temperatura ambiente quanto à 1200°C foram superiores a 1,0 MPa; 4) apresentaram baixa variação dimensional após a queima a 1200°C por 12h e 5) semelhantes coeficientes de expansão térmica.

Entretanto, para uma classificação mais adequada do desempenho dos materiais, uma análise para cada classe de isolantes foi realizada com o intuito de buscar os materiais que apresentaram propriedades mecânicas e termomecânicas otimizadas (a classificação para o tijolo da classe 1,0g/cm<sup>3</sup> foi apresentada na seção de isolante para a base do forno):

*Tijolo 0,6g/cm<sup>3</sup>*: a análise de desempenho foi realizada considerando que as propriedades analisadas tenham o mesmo peso e a classificação utilizada encontra-se em ordem de desempenho, ou seja, o número 1 do ranking refere-se à composição que apresentou valor mais adequado para dada propriedade e assim por diante (Tabela 5.12). Neste sentido, o melhor material para o forno é o que obteve a menor média entre os analisados. Adicionalmente, a condutividade térmica não foi incluída no ranking uma vez que o foco no momento é propriedade mecânica e termomecânica.

	<b>CT</b>	<b>Fluência</b>	<b>MRQ</b>	<b>MRF</b>	<b>VLP</b>	<b>RUL</b>	<b>Densidade</b>	<b>Média</b>	<b>Ranking</b>
<b>A</b>	-	2	1	2	3	2	1	1,8	<b>1</b>
<b>B</b>	-	3	3	4	1	2	1	2,3	<b>3</b>
<b>C</b>	-	1	2	3	4	4	1	2,5	<b>4</b>
<b>D</b>	-	4	4	1	2	1	1	2,2	<b>2</b>

Tabela 5.12: Ranking de desempenho para o tijolo 0,6g/cm<sup>3</sup>.

De acordo com a figura acima, o material A apresentou superior desempenho seguido das composições D, B e C, respectivamente. Assim, observa-se que o forno já utiliza o melhor material encontrado no mercado para esta classe de tijolos uma vez que o refratário A é aquele aplicado atualmente. A legenda CT da figura 5.23 refere-se à condutividade térmica, MRQ é o módulo de ruptura a quente, MRF o módulo de ruptura a frio, VLP é a variação linear permanente e RUL, a refratariedade sob carga.

*Tijolos 0,8g/cm<sup>3</sup>*: considerando a figura 5.13, verifica-se que o material da empresa D apresentou desempenho superior para esta classe, enquanto os demais materiais apresentaram comportamento semelhante. Um ponto importante a destacar é que a composição atualmente utilizada é o material A para esta classe de tijolos. Assim, em relação ao desempenho, observa-se que outro material de superior qualidade pode ser encontrado no mercado.

	<b>CT</b>	<b>Fluência</b>	<b>MRQ</b>	<b>MRF</b>	<b>VLP</b>	<b>RUL</b>	<b>Densidade</b>	<b>Média</b>	<b>Ranking</b>
<b>A</b>	-	4	1	4	3	2	1	2,5	<b>2</b>
<b>B</b>	-	1	4	3	2	4	1	2,5	<b>2</b>
<b>C</b>	-	3	2	2	4	3	1	2,5	<b>2</b>
<b>D</b>	-	2	3	1	1	1	1	1,5	<b>1</b>

Tabela 5.13: Ranking de desempenho para o tijolo  $0,8\text{g/cm}^3$ .

*Concreto  $1,30\text{g/cm}^3$* : atualmente, o forno de anodo utiliza o material E para o concreto isolante. No entanto, este apresentou desempenho intermediário, sendo que a composição C merece destaque devido às suas propriedades otimizadas. Como na classe acima, novos fornecedores de concreto refratário são encontrados no mercado, contribuindo para a otimização do desempenho do equipamento.

	<b>CT</b>	<b>Fluência</b>	<b>MRQ</b>	<b>MRF</b>	<b>VLP</b>	<b>RUL</b>	<b>Densidade</b>	<b>Média</b>	<b>Ranking</b>
<b>E</b>	-	2	2	2	2	3	1	2,0	<b>2</b>
<b>C</b>	-	1	1	1	3	2	1	1,5	<b>1</b>
<b>D</b>	-	3	3	3	1	1	1	2,0	<b>2</b>

Tabela 5.14: Ranking de desempenho para o concreto  $1,3\text{g/cm}^3$ .

Portanto, observa-se que na lateral do forno, o melhor sistema relacionado ao desempenho dos refratários consiste de empresas distintas: A ( $0,6\text{g/cm}^3$ ), D ( $0,8\text{g/cm}^3$ ) e C (concreto  $1,3\text{g/cm}^3$ ). Assim, verifica-se a dificuldade em relação à logística em aplicar estes materiais uma vez que para a construção ou reforma do forno seriam utilizados 3 materiais distintos de 3 empresas diferentes. Este é um importante aspecto, pois, deseja-se que o tempo de aplicação dos refratários seja cada vez menor. Caso o produtor de alumínio opte por este sistema, provavelmente, haverá aumento no tempo de parada do equipamento o que pode trazer prejuízos à empresa.

Uma alternativa seria a contratação de uma empresa independente que efetuasse apenas a aplicação do material. Neste caso, o custo para tal abordagem deve ser inserida no gasto total da construção ou reforma do forno.

Analisando simultaneamente aspectos de energia e de desempenho, observa-se que a seleção de isolantes depende basicamente das



necessidades do produtor de alumínio. Caso este opte por uma alternativa a custo prazo, recomendam-se as composições de isolantes que apresentarão o menor preço no mercado uma vez que o presente trabalho mostrou que os materiais possuem propriedades mecânicas e termomecânicas semelhantes além de baixo potencial de economia de energia no ano.

Por outro lado, quando se busca longo prazo, a simulação 3 (Tabela 5.10) parece ser uma alternativa viável devido ao potencial de redução de energia ao longo de 7 anos. Entretanto, um ponto merece especial atenção neste caso: a refratariedade sob carga da composição A06. Sabe-se que no projeto atual do revestimento isolante, o material A08 é o de contato com o refratário denso devido à sua superior refratariedade quando comparado ao material A06. No entanto, os resultados de refratariedade mostram valores semelhantes para ambos materiais, ou seja, a temperatura máxima de trabalho da composição A06 é de 1266°C que é superior ao que ocorre na aplicação. Desta forma, sugere-se como revestimento isolante otimizado da lateral do forno a simulação 3 composta por duas camadas de tijolos A06 e o concreto D13.

Tabela 5.15: Caracterização dos Isolantes Refratários para Fornos de Anodo (parte 1).

Empresa	Material	DV (g/cm <sup>3</sup> )	RCTA (MPa)	MRQ (MPa)	Fluência (%)	T <sub>0,5%</sub> (°C)
A	A06	0,77	1,51	1,64	0,142	1266
	A08	0,82	1,12	1,54	0,144	1355
	A10	1,04	3,12	2,60	0,067	>1400
B	B06	0,74	1,09	1,07	0,158	1271
	B08	0,78	1,21	1,03	0,077	1281
	B10	0,96	3,85	2,72	0,070	1356
C	C06	0,77	1,48	1,27	0,125	1232
	C08	0,78	1,30	1,29	0,122	1279
	C10	0,94	3,11	2,25	0,127	1309
	C13	1,31	3,25	2,03	0,126	1192

D	D06	0,59	1,56	0,90	0,181	1294
	D08	0,81	1,96	1,07	0,111	1399
	D10	1,07	5,85	1,93	0,075	1393
	D13	1,14	2,17	1,10	0,152	1235
E	E13	1,23	2,99	1,55	0,143	1182

Tabela 5.16: Caracterização dos Isolantes Refratários para Fornos de Anodo  
(parte 2).

Empresa	Material	VLP (%)	$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-p)*	$\text{SiO}_2$ (%-p)*	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (%-p)*	Cond. Térmica (W/mK)**
A	A06	0,77	1,51	41,80	54,42	2,12	0,32
	A08	0,82	1,12	43,00	53,00	<2,05	0,46
	A10	1,04	3,12	43,00	53,00	<2,05	0,57
B	B06	0,74	1,09	42,62	53,64	1,86	0,34
	B08	0,78	1,21	51,00	48,00	-	0,32
	B10	0,96	3,85	51,00	48,00	-	0,41
C	C06	0,77	1,48	42,27	53,70	1,24	0,34
	C08	0,78	1,30	45,50	52,00	-	0,35
	C10	0,94	3,11	45,50	52,00	-	0,54
	C13	1,31	3,25	43,91	37,87	1,05	0,49
D	D06	0,59	1,56	40,71	55,00	2,32	0,36
	D08	0,81	1,96	38,00	57,00	-	0,38
	D10	1,07	5,85	38,00	57,00	-	0,42
	D13	1,14	2,17	45,14	37,90	1,33	0,43
E	E13	1,23	2,99	38,07	48,25	1,05	0,49

\* A análise química dos materiais foi obtida pelas fichas técnicas dos mesmos.

\*\* Os valores referem-se à média de condutividade térmica medidas a 600, 900 e 1200°C.

### 5.3.2. Projeto do fundo ou base do forno

A seção anterior mostrou a pouca influência, a curto prazo (anual), no consumo de energia devido à mudança do projeto isolante da lateral do equipamento. Considerando o fundo do forno, o impacto é ainda menor já que abaixo do concreto civil, o único meio encontrado é o solo. Sendo assim, o calor é transferido somente pelo mecanismo por condução enquanto na lateral, convecção é uma fonte adicional na transferência de calor.

Esta idéia pôde ser comprovada pelos resultados de perfil térmico (figura 5.23) apresentados pelo sistema atual (Simulação 6 - A10+A10+E13) e pela configuração otimizada (Simulação 7 - B10+B10+D13) em que a diferença na temperatura de face fria do concreto civil foi de 9°C e uma redução de apenas 0,052W/m<sup>2</sup> foi observada na perda de calor para uma queima do anodo (Tabela 5.14), lembrando que 1W corresponde a 1J/s.

Conforme mencionado anteriormente, uma redução de 92W/m<sup>2</sup> na perda de calor ao ambiente por ciclo de queima reduz em 0,15% o custo com energia. Assim, no fundo do forno, o potencial de redução equivale a 0,0084% do gasto anual com energia, ou seja, US\$ 1,700 dólares por ano ou 12 mil dólares referente aos 7 anos de vida útil destes materiais. Portanto, fica evidente que pouca alteração na conservação de energia será alcançada devido à mudança do revestimento isolante refratário na base do forno.

Tabela 5.17: Simulações versus temperatura de face fria do concreto civil e perda de calor.

Simulação	Temperatura de face fria do concreto civil (°C)	Perda de calor (KW/m <sup>2</sup> )
6	103	1,158
7	96	1,106

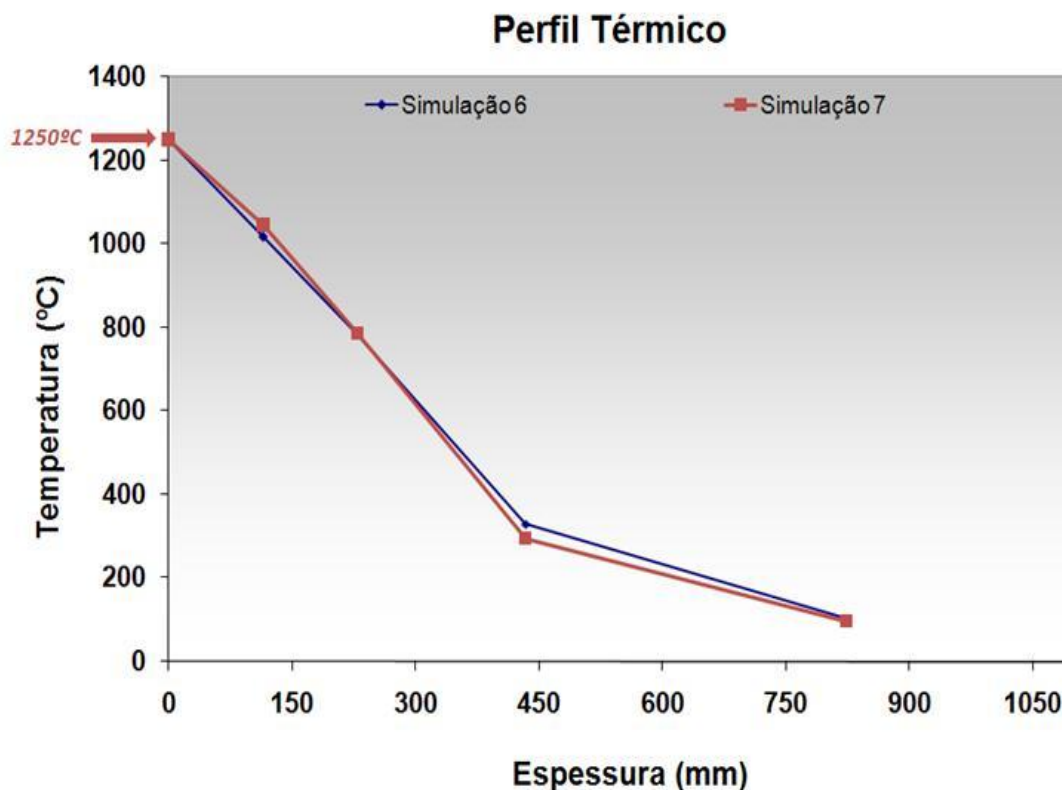


Figura 5.23: Perfis térmicos das simulações sugeridas para o fundo do forno.

Em relação aos valores encontrados nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos isolantes (Tabelas 5.15 e 5.16), observa-se a semelhança nos resultados. Assim, uma classificação de desempenho foi realizada para os tijolos  $1,0\text{g/cm}^3$  com o intuito de selecionar a composição de superior qualidade, ressaltando que a análise do concreto isolante foi descrita na seção anterior:

*Tijolos  $1,0\text{g/cm}^3$* : para esta classe, o material da empresa A merece destaque devido ao desempenho superior quando comparado às demais composições (Tabela 5.18). Portanto, conforme já verificado para a classe de tijolo  $0,6\text{g/cm}^3$ , atualmente, o forno utiliza o material mais adequado quando o foco é propriedades mecânicas e termomecânicas.

	<i>CT</i>	<i>Fluência</i>	<i>MRQ</i>	<i>MRF</i>	<i>VLP</i>	<i>RUL</i>	<i>Densidade</i>	<i>Média</i>	<i>Ranking</i>
<b>A</b>	-	1	2	3	1	1	1	1,5	<b>1</b>
<b>B</b>	-	2	1	2	3	4	1	2,2	<b>2</b>
<b>C</b>	-	4	3	4	2	3	1	2,8	<b>4</b>
<b>D</b>	-	3	4	1	4	2	1	2,5	<b>3</b>

Tabela 5.18: Ranking de desempenho para o tijolo 1,0g/cm<sup>3</sup>.

Assim, para o projeto da base do forno, recomenda-se manter o revestimento atual composto pelos tijolos A10 e o concreto E13 devido à união de bom desempenho mecânico e termomecânico e boa conservação de energia.

### 5.3.3. Conclusão parcial da caracterização dos isolantes

Plantas mais sustentáveis podem ser alcançadas pelo uso de refratários de alta eficiência energética. No caso de fornos de cozimento de anodo, observa-se que a configuração atual para o revestimento isolante tanto da lateral quanto da base do equipamento já apresenta bom desempenho e, provavelmente, a redução de consumo de combustível não será observada, a curto prazo, caso haja substituição dos materiais. Entretanto, ao considerarmos o efeito do tempo, verifica-se o potencial de economia de energia em torno de 210mil dólares ao longo de 7 anos de vida útil dos materiais apenas na lateral do forno.

Entretanto, um ponto merece ser discutido: a elevada diversidade nas composições de refratários isolantes tanto para a lateral quanto para a base, sendo ao total 4 materiais de 3 empresas diferentes. Sabe-se que quanto maior a variedade de materiais, maior a dificuldade operacional de aplicá-los adequadamente no forno. Assim, a curto e longo prazo, o melhor custo-benefício parece ser: 1) para a lateral do forno, duas camadas de tijolos A06 e concreto D13; 2) para a base do forno, duas camadas de tijolos A10 e concreto D13.

Portanto, cabe ao produtor de alumínio utilizar o conhecimento gerado para: 1) buscar menores preços na compra dos isolantes refratários devido ao

desenvolvimento técnico de novos fornecedores; 2) reduzir os custos com o transporte dos materiais; 3) conservar energia no forno de anodo; 4) minimizar a geração de CO<sub>2</sub> (g) o que gera recursos adicionais à empresa devido ao mercado de carbono (descrito com maiores detalhes nas próximas seções).

#### **5.3.4. Expectativas em relação aos refratários isolantes**

Em muitas aplicações, os isolantes refratários são projetados de forma a reduzir o fluxo de calor e, com isto, permitir que a energia térmica seja conservada, o que protege a carcaça metálica das altas temperaturas impostas na operação. Esta busca por materiais de alta eficiência energética tornou-se ainda mais reconhecida após o Protocolo de Kyoto assinado em 1997 no qual prevê redução na emissão de carbono em 5,2%, comparado aos níveis de 1990, no período de 2008 – 2012 para os países que aderiram a este tratado [53]. Entretanto, aspectos políticos, sociais, econômicos, culturais, entre outros, ainda tornam este objetivo difícil de ser alcançado, postergando o plano por um mundo mais “limpo”.

No entanto, ao se considerar as tendências relacionadas aos isolantes refratários, dois aspectos devem ser discutidos: o primeiro considera a parte técnica na qual baixa condutividade térmica e baixo calor específico são sempre desejáveis com o intuito de aumentar a eficiência térmica do revestimento. Adicionalmente, as propriedades termomecânicas dos isolantes como módulo de ruptura a quente, resistência à deformação por fluência e refratariedade sob carga devem ser levadas em consideração para que o material suporte as condições de aplicação e mantenha vida útil esperada pela planta.

Um segundo aspecto ressalta a falta de interação entre a base técnica, o projeto envolvendo refratários isolantes e aspectos comerciais. Anteriormente, o desenvolvimento de refratários era realizado por meio de “tentativa e erro” no qual o conhecimento era baseado na experiência prática e na tradição. Atualmente, na era da informação, a difusão do conhecimento tornou-se reconhecidamente mais eficiente, promovendo a pesquisa científica

como ferramenta para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho. Entretanto, em muitos casos, aparentemente, o consumidor de refratário não aproveita o real potencial destes materiais devido ao foco em outros assuntos ou mesmo pela falta de profissionais qualificados.

Este cenário também pôde ser observado em fornos de cozimento de anodo em que, geralmente, os refratários são os mesmos utilizados na década de 90 e a escolha por novos materiais só se torna uma realidade em épocas de reforma ou períodos de acidentes, ou seja, a busca constante por materiais alternativos nunca foi mantida em pauta.

Sendo assim, as expectativas em relação aos isolantes dependem de ambos: do produtor de refratário e do consumidor. O primeiro deve desenvolver novos materiais que satisfaçam às necessidades do processo produtivo do cliente, permitindo reduções nos custos. O último deve aplicar com sabedoria estes materiais, considerando aspectos técnicos, comerciais, logísticos e operacionais, sempre buscando plantas mais sustentáveis e que apresentem baixo custo de produção.

## **5.4. Conservação de Energia**

### **5.4.1 Parede refratária**

A partir das condutividades térmicas de 7 composições de tijolos comerciais (Figura 5.8) e das condições de contorno para as equações descritas na metodologia, estimou-se o tempo de aquecimento para cada seção do Fire, bem como o valor total para a queima do anodo, ou seja, a soma do tempo de todas as seções do Fire, conforme observado na Tabela 5.19. Um aspecto importante a destacar é que para todos os materiais o número de Biot foi maior que 0,1 e, portanto, as cartas de Heisler foram utilizadas para os cálculos.

Tabela 5.19: Tempo de aquecimento das composições comerciais expressa em minutos.

Composição	1º Seção	2º Seção	3º Seção	4º Seção	5º Seção	6º Seção	Total (min.)
A	36	36	27	27	27	18	171
B	35	35	35	47	47	23	222
C	24	24	24	32	32	24	160
D	26	26	26	34	34	17	163
E	28	28	28	37	37	18	176
F	29	29	29	39	39	19	184
G	33	33	33	44	44	22	209

Tomando como referência a composição A que é a composição atualmente utilizada no conduto, observa-se uma redução do tempo total de aquecimento da parede refratária caso o produtor de alumínio faça a opção pelas composições C e D.

O tempo total de aquecimento nas 6 seções do Fire foi reduzido em 11 minutos na comparação entre as composições A e C, devido aos distintos valores, tanto da condutividade térmica quanto da difusividade térmica dos materiais, sendo que esta última possui correlação direta com a taxa de aquecimento do material. No entanto, mesmo os materiais C e D apresentando menor tempo para aquecer a parede, torna-se fundamental compreender se este tempo é efetivamente relevante para a economia de energia do forno.

Considerando que o equipamento gasta em média 300 litros de combustível por hora por Fire, uma redução média de 11 minutos por seção no tempo de aquecimento do tijolo equivale a 55 litros de combustível. Sabendo-se que um Fire realiza 23 queimas no ano, a economia total por ano equivale a aproximadamente 1300 litros de combustível. Em um forno contendo 4 Fires, a porcentagem de redução de custo devido à mudança da composição do tijolo da parede refratária e, conseqüentemente, a redução do tempo de aquecimento encontra-se em níveis próximos a 0,023% do total de combustível consumido no ano. Considerando a aplicação, verifica-se que esta redução é



irrelevante para o processo uma vez que a variação do consumo de energia em função do tempo é consideravelmente maior que este valor. Portanto, mesmo se o equipamento tivesse o consumo de energia reduzido devido a esta mudança, seria muito difícil garantir que esta estaria relacionada com a mudança da composição do tijolo (redução do tempo de aquecimento) devido à elevada complexidade de operação do forno.

Entretanto, é importante destacar que este raciocínio pode ser aplicado a outros equipamentos que envolvam refratários. Segundo Bonadia et al, a escolha por refratários que apresentem propriedades térmicas diferenciadas permite a redução do tempo de aquecimento do revestimento utilizado em cadinhos de transporte de alumínio líquido, contribuindo para a economia de energia do processo [49].

Em relação à redução da espessura do tijolo, observa-se que a mudança de 0,115 m para 0,110 m e 0,100 m, reduz o tempo de aquecimento da parede em média de 17 e 27 minutos, respectivamente. Assim, ao se considerar este efeito ao longo do ano e para um forno contendo 4 Fires, verifica-se uma redução aproximada de 0,48% e 0,76% no total de energia consumida. Segundo os autores do presente trabalho, o custo-benefício em reduzir a espessura do tijolo para a conservação de energia não é favorável uma vez que o gasto para tal mudança influenciaria diretamente nos custos gerais (mudanças no projeto do equipamento), no consumo de coque fluido, na operação do forno, além do desenvolvimento de composições de alto desempenho pelo produtor de refratário. Portanto, para a implementação de tal alternativa, estudos adicionais devem ser realizados, considerando os aspectos acima mencionados.

Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos até o momento, as hipóteses em substituir a composição do tijolo denso ou reduzir a espessura do mesmo não parecem ser as mais indicadas quando o foco é redução do consumo de energia do forno de anodo. Neste sentido, a outra matéria prima presente no forno, coque fluido, foi estudada, sendo descrita abaixo.

### 5.4.2 Coque fluido

De acordo com a literatura, a condutividade térmica aparente do coque é de  $0,74\text{W/mK}$  [23]. Portanto, entender o motivo pelo qual este material possui condutividade térmica tão baixa é o primeiro passo para a conservação de energia. Sabe-se que uma das funções do coque, conforme mencionado anteriormente, é proporcionar que o máximo de energia térmica possível alcance os anodos. No entanto, uma parcela deste calor é perdido para atmosfera pelo topo do forno, conforme ilustra a Figura 5.24.

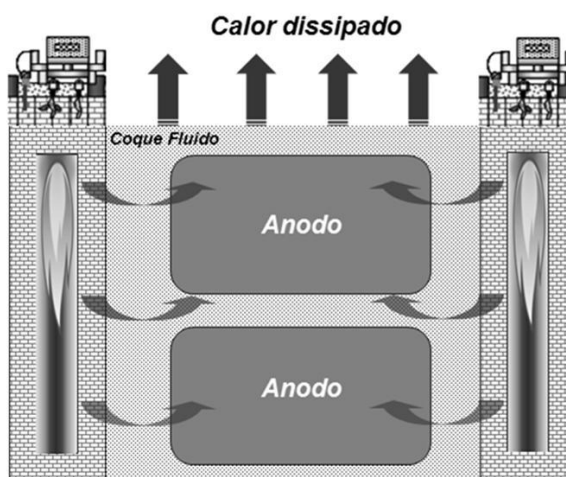


Figura 5.24: Calor dissipado durante o aquecimento da parede refratária, coque fluido e anodo.

Neste sentido, alguns pontos devem ser considerados: por um lado, o aumento da condutividade térmica do coque por meio da otimização de sua granulometria intensifica o fluxo de calor até o anodo. Em contrapartida, a troca de energia térmica entre o coque e o ambiente também é mais intensa devido ao aumento da temperatura da superfície do topo. Com isto, um balanço entre estes valores foi realizado, conforme a Figura 5.25.

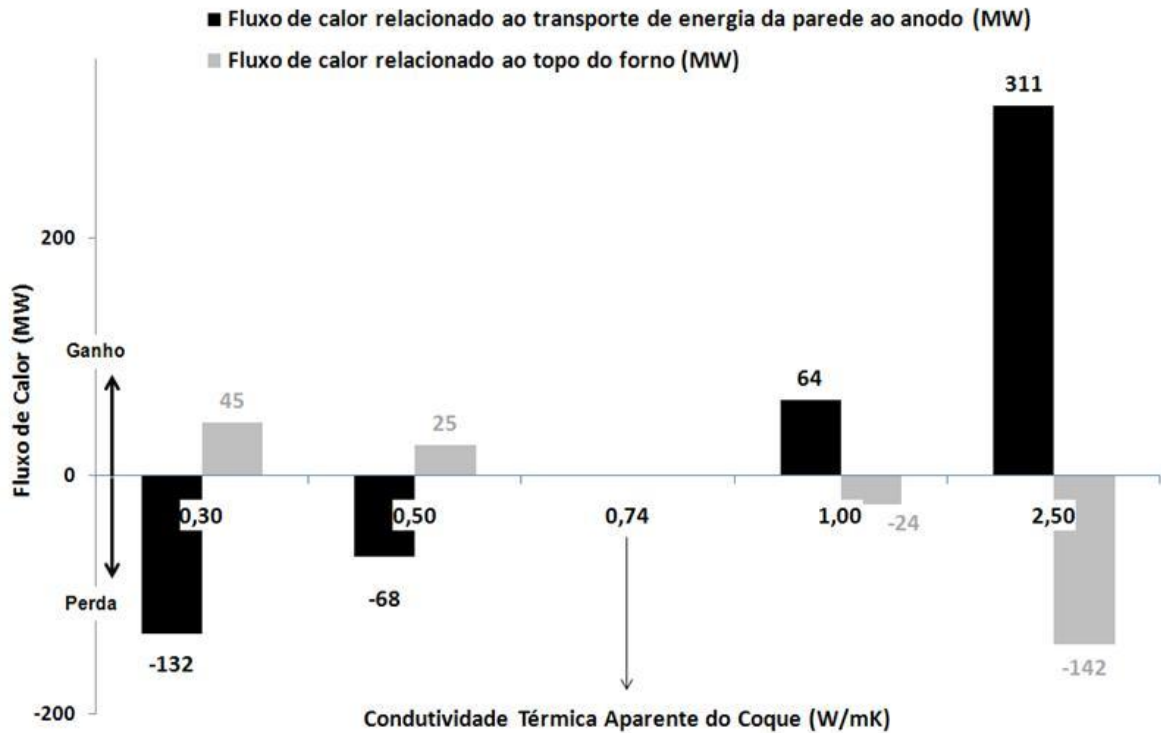


Figura 5.25: Balanço comparativo do fluxo de calor em função da condutividade térmica aparente do coque fluido.

Pelo balanço térmico comparativo (Figura 5.25), observa-se que uma possível redução da condutividade térmica do coque fluido de 0,74W/mK para 0,30 ou 0,50W/mK não favorece a conservação de energia uma vez que a quantidade de energia térmica conservada no topo (coluna em cinza) é menor que a perda de calor verificado da parede ao anodo (coluna em preto). Por outro lado, se a condutividade térmica do coque fluido for elevada para 1,00 ou 2,50 W/mK, o calor transferido da parede ao anodo (coluna em preto) é maior que a perda de energia do topo (coluna cinza) e, portanto, a conservação de energia será alcançada.

Os valores apresentados na Figura 5.25 referem-se à situação padrão ou condutividade térmica de 0,74W/mK, ou seja, caso haja redução da condutividade térmica do coque para 0,5W/mK, o fluxo de calor da parede para o anodo será reduzido em 68MW, enquanto a quantidade de energia conservada no topo será de 25MW. Portanto, no balanço final, não ocorre

conservação de calor uma vez que a perda é superior (25-68KW) em relação à condição padrão. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado às demais condições.

Adicionalmente, o aumento da condutividade térmica do coque fluido devido à otimização do empacotamento do mesmo requer algumas mudanças na operação no forno. Inicialmente, um estudo da distribuição do tamanho de partículas do coque deve ser realizado com o objetivo de reduzir os vazios presentes. Em seguida, adaptações devem ser efetuadas no controle da granulometria do coque recebido pelo fornecedor e nos silos responsáveis por garantir a correta distribuição do tamanho de partículas do coque fluido no forno. Além disto, a temperatura do topo do forno pode aumentar, o que resultaria em um ambiente mais severo ao operador, prejudicando a segurança do mesmo. Desta forma, para o cálculo real do custo deste projeto, todas as abordagens acima devem ser levadas em consideração.

A condição ótima ocorreria quando se utiliza uma formulação de coque com elevada condutividade térmica entre o conduto refratário e o anodo, e outra composição de baixa condutividade térmica acima do anodo de forma a minimizar a dissipação de energia neste sentido. Porém, esta é uma situação ainda hipotética.

#### **5.4.3 Perda de energia térmica pelo topo do forno**

Como mencionado anteriormente, fornos do tipo aberto apresentam troca excessiva de calor entre o coque fluido no topo e o ambiente. De acordo com as simulações térmicas, a adição de uma manta isolante de  $0,1\text{W/mK}$  reduziria em 52,56% a energia térmica perdida por Fire, ou seja, uma economia de aproximadamente  $12\text{KW/m}^2$  (diferença do fluxo de calor perdido no topo do forno sem e com a manta) em cada queima do Fire. Sabendo-se que este realiza 23 queimas em um ano e que o poder calorífico do combustível é de  $38,2\text{MJ}$  por litro, observa-se que o potencial máximo de economia seria de 4% do total consumido na planta (800 mil litros), ou seja, redução adicional de aproximadamente 2000 ton de geração de  $\text{CO}_{2(g)}$ , sendo que este excedente

pode ser comercializado em créditos de carbono. É importante destacar que este é o valor máximo teórico de conservação de energia, sendo que o mesmo depende de uma série de fatores, tais como a operação e o projeto do forno.

Além disto, verifica-se que este projeto requer mudanças apenas na operação do forno. Observa-se que as ações de colocar e retirar a manta do topo do sistema devem ser inseridas no processo de operação do forno e, se realizadas da forma correta, podem efetivamente contribuir para a conservação de energia.

#### **5.4.4 Conclusões Parciais da Conservação de Energia**

A conservação de energia envolve uma análise sistêmica considerando o projeto e a operação do forno, o conhecimento técnico em refratários e a teoria de transferência de calor, além do entendimento das necessidades do produtor de alumínio.

De acordo com o presente trabalho, a sugestão de adicionar uma manta isolante refratária no topo do forno representa a melhor relação custo-benefício, já que o potencial de redução de energia é bastante elevado, segundo os cálculos realizados, e não há mudanças bruscas no projeto do forno, apenas na operação do mesmo.

As demais hipóteses envolvendo a composição e a dimensão (espessura) do tijolo refratário que compõem o conduto, bem como a otimização da distribuição do tamanho de partículas do coque fluido, aparentemente não são as mais indicadas quando o foco é de conservar energia a baixo custo e curto prazo. Isto ocorre devido ao seu alto custo de implementação além das elevadas alterações tanto na operação quanto no projeto do forno.

Caso o produtor de alumínio opte por manter o mesmo consumo de energia e inserir a manta no topo, uma maior quantidade de energia térmica será fornecida ao anodo, contribuindo para o aumento da qualidade do bloco e, conseqüentemente, maior eficiência nas cubas eletrolíticas. Como resultado, o produtor de alumínio poderá elevar os seus níveis de produção de metal

primário sem que haja elevados investimentos, tanto no processo quanto nas práticas de operação.

Sendo assim, a correta utilização dos materiais refratários encontrados no sistema proporciona além de redução nos custos da empresa, uma planta mais sustentável e oportunidades de melhorias no processo de produção do alumínio primário, tornando a empresa mais competitiva a longo prazo.

### **5.5 Análise sistêmica**

Com o conhecimento gerado na seleção de refratários densos e isolantes, na análise post mortem dos tijolos “flue wall”, no estudo de fluxo de calor do forno bem como na compreensão das práticas operacionais e do fluxo de produção do metal, pode-se por meio de uma ferramenta denominada Análise Sistêmica, definir quais os projetos que envolvem elevada redução nos custos de produção e geram sustentabilidade à planta.

Esta ferramenta consiste em analisar o forno sob uma perspectiva global, ou seja, todas as informações pertinentes estão contidas em uma folha A4, tais como, refratários, energia, custos e ambiente (figura 5.26). Com isto, o produtor de alumínio pode visualizar a importância dos materiais refratários em sua cadeia produtiva bem como observar todas as possíveis oportunidades relacionadas ao forno simultaneamente.

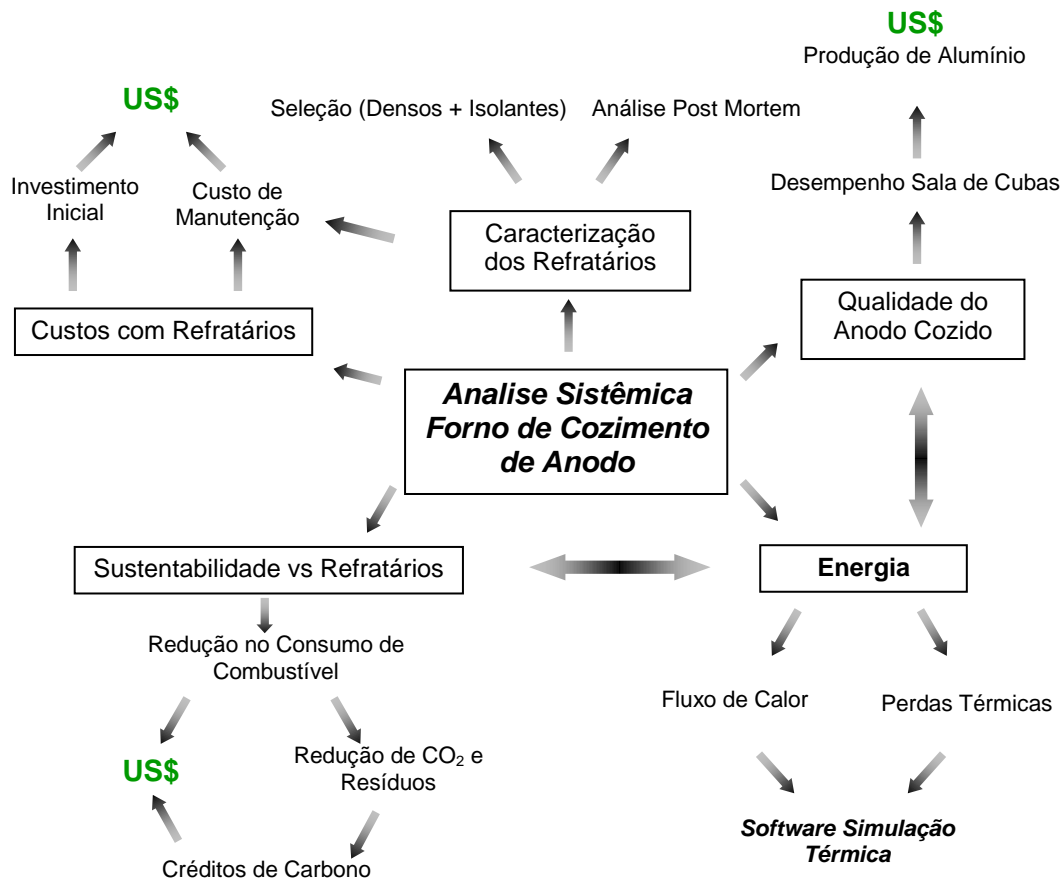


Figura 5.26: Análise Sistêmica do Forno de Cozimento de Anodo.

Como exemplo, pode-se citar a relação direta entre o custo de manutenção do forno e a escolha da composição do refratário, já que materiais de elevado desempenho são sempre desejados devido à elevada vida útil dos mesmos, o que contribui para reduzir a quantidade de tijolos substituídos em determinado período. Adicionalmente, o entendimento das razões que levam um refratário a sofrer elevado ataque químico gera sugestões ou ações que permitem aumento da vida dos materiais, direcionando novamente à uma redução na substituição dos mesmos. Sendo assim, a pesquisa em materiais está atuando diretamente no custo de manutenção do forno devido ao menor gasto com refratários. Além disto, por meio da caracterização técnica, novos fornecedores de tijolos densos foram desenvolvidos o que influencia positivamente e diretamente no custo de produção do anodo uma vez que o produtor de alumínio pode buscar preços mais competitivos.

Quando o foco é energia, os isolantes refratários merecem um estudo detalhado. No presente trabalho, a seleção de isolantes com elevadas propriedades térmicas, não influenciou significativamente a economia de energia térmica por ano devido ao desempenho já otimizado do revestimento isolante do forno em questão. No entanto, conforme observado para os tijolos densos, novos fornecedores de isolantes foram tecnicamente desenvolvidos além de “insights” de caráter logístico ou um mesmo fornecedor para todas as classes de isolantes.

Outra oportunidade observada na análise sistêmica está na conservação de energia por meio da manta isolante no topo. Neste caso, resultados animadores foram obtidos tanto no potencial energético quanto em poucas alterações do processo do forno. Além disto, caso o consumo de energia seja mantido constante, pode-se melhorar a qualidade do bloco devido à maior eficiência no transporte de calor, impactando positivamente na produtividade das cubas eletrolíticas.

Esta redução do consumo de combustível também reduz a geração de  $\text{CO}_2$  e outros resíduos, tornando a planta mais sustentável além de criar uma nova fonte de ganho, o crédito de carbono. As empresas que adotassem o Protocolo de Kyoto deveriam investir em ações que visassem redução de  $\text{CO}_2$ . Entretanto, devido à impossibilidade de redução deste por parte de algumas companhias e de alguns países, foi criado o mercado de carbono em que as empresas poderiam comprar  $\text{CO}_2$  do mercado. Isto ocorre quando alguma companhia alcança uma redução da geração de carbono maior que o estipulado, ou seja, se o alvo de uma empresa era reduzir em 1000 toneladas de  $\text{CO}_2$  e esta conseguiu 1500t, poderia então vender 500t a alguma empresa que não alcançasse os 5,2% estabelecidos pelo protocolo [53]. Com isto, no geral, o objetivo deste seria alcançado no mundo. Portanto, verifica-se que os materiais refratários possuem correlação direta com meio ambiente e, portanto, com a sustentabilidade global.

Desta forma, baseado na análise sistêmica proposta acima, pode-se criar um cenário técnico ideal para o forno de anodo (figura 5.27), composto basicamente por:



- Refratários densos: composição A tanto para “flue wall brick” quanto para “tie brick”;
- Refratários isolantes: escolha pelas composições A06 e D13 (lateral) e A10 e D13 (base) devido aos aspectos energéticos;
- Coque fluido: composição de alta condutividade térmica na região entre a parede refratária e os anodos e um material de baixa condutividade térmica no recobrimento superior dos blocos;
- Manta isolante: uso de uma manta isolante refratária de baixa condutividade térmica no topo do forno.

Com isto, espera-se que os custos com manutenção e energia do forno sejam efetivamente reduzidos bem como a qualidade do anodo seja otimizada. Constata-se também que o presente trabalho vai ao encontro da proposta realizada por Dojc et al na qual a planta de anodo do futuro deve atender aos seguintes requisitos: baixo consumo de energia, baixa emissão de poluentes, baixo custo de produção, elevada qualidade do bloco, elevada reprodutibilidade das propriedades do anodo e alta densidade do mesmo [54].

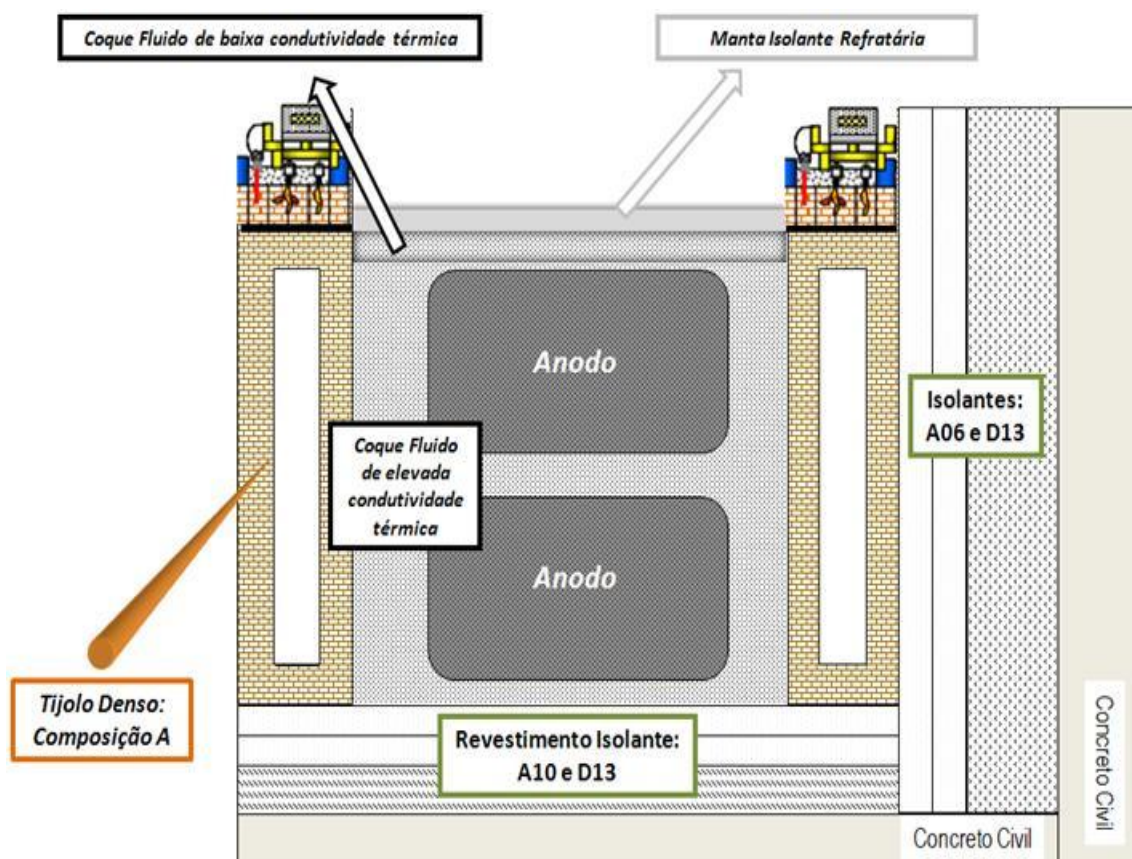


Figura 5.27: Cenário sistêmico para forno de anodo.

## 5.6 Expectativas em relação aos fornos de anodo

Atualmente, a situação econômica - financeira dos produtores de alumínio encontra-se em estado de alerta devido aos baixos preços do metal no mercado e aos elevados prejuízos puxados pela fraca demanda. Com isto, qualquer redução do custo de produção do alumínio pode ser vital para a sobrevivência da companhia.

Os fornos de anodo possuem posição de destaque nesta indústria sendo responsáveis pela qualidade do bloco cozido que influenciará diretamente a produção do metal. Neste sentido, nos últimos anos, esforços têm sido efetuados no processo do forno. Como consequência, ganhos em economia de combustível foram alcançados bem como em qualidade do bloco cozido.

No momento, os fornos de cozimento de anodo passam por uma situação em que 2 caminhos podem ser percorridos:

1. Anodo inerte: pesquisas para criar um bloco anódico que terá como resíduo o  $H_2$  ao invés do  $CO_2$  estão sendo realizados e, caso tornem-se realidade, não haverá necessidade de fornos para queimar o anodo.

2. Em momento de crise, os investimentos em melhorias do processo e novas tecnologias tornam-se escassos. No entanto, isto se torna contraditório, pois, ao mesmo tempo em que a empresa não possui tais recursos para a implementação de melhorias, a companhia necessita de investimentos que reduzam os custos para continuarem competitivas. Portanto, os fornos de anodo ficam em uma situação delicada onde de um lado há uma elevada necessidade de reduzir custos e no outro, não há recursos a serem investidos para tal finalidade.

Neste sentido, a exigência momentânea dos fornos está a cargo de projetos que envolvam baixo custo de implementação e elevados ganhos para a empresa. Para alcançar este objetivo, a análise sistêmica do forno de anodo deve ser citada como uma ferramenta poderosa quando se busca os dois critérios acima.

Em relação ao anodo inerte, ainda não está claro a viabilidade desta tecnologia, principalmente, quando se considera o efeito de escala de produção. Resultados animadores foram alcançados em escala laboratorial, entretanto, nada se pode afirmar sobre o comportamento destes blocos na prática. Portanto, acredita-se que por um longo tempo, os fornos de anodo ainda serão alvo de pesquisa e desenvolvimento, o que destaca a engenharia de materiais já que esta atua diretamente em energia, meio ambiente e custo de produção.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a análise sistêmica pode ser considerada como uma poderosa ferramenta quando se busca o entendimento do impacto dos materiais refratários nos custos da empresa, na sustentabilidade da planta bem como na produtividade da mesma.

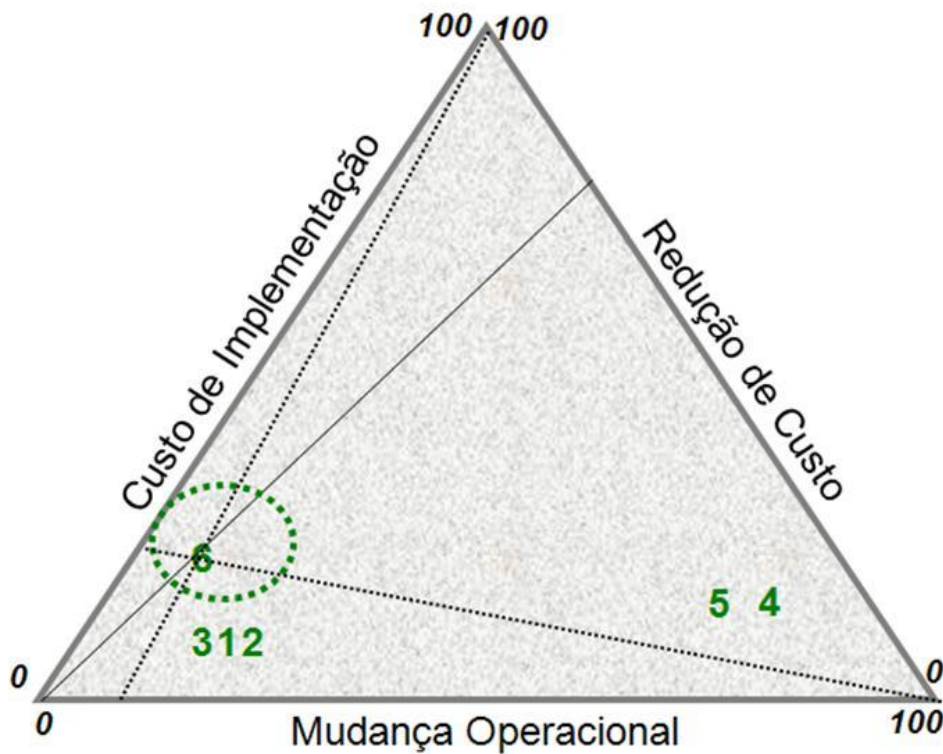
De acordo com os resultados obtidos na caracterização tanto dos tijolos densos como dos refratários isolantes, novos fornecedores de refratários foram tecnicamente desenvolvidos além da possibilidade de redução do custo do frete dos materiais por meio da escolha de apenas um fornecedor para todo o revestimento refratário.

Adicionalmente, a utilização da análise post-mortem permitiu a geração de alternativas com foco em aumentar a vida útil dos tijolos “flue wall brick”, tais como a análise química periódica tanto do coque fluido quanto do anodo verde. Como resultado, provavelmente, o custo de manutenção do forno será reduzido uma vez que a substituição dos tijolos será efetivamente minimizada.

Considerando o assunto conservação de energia, uma nova alternativa foi encontrada: a adição de uma manta isolante refratária no topo. Caso o produtor de alumínio opte por manter o mesmo consumo de energia e aplicar a opção sugerida, provavelmente, as propriedades dos anodos serão otimizadas com impacto direto no desempenho das cubas eletrolíticas e, conseqüentemente, na produção do metal primário. Adicionalmente, há possibilidade de aumentar a produtividade do forno caso a planta opte pelo mesmo consumo de energia e mesma qualidade do anodo devido à maior disponibilidade de energia térmica ao sistema em um determinado tempo.

Diante destas análises e do objetivo do trabalho proposto na seção 2, fica claro a importância dos materiais refratários nos custos da planta, na sustentabilidade da mesma e na produção do metal primário. Em época de crise econômica, projetos que tenham baixo custo inicial, pouca alteração na operação do forno e elevada redução de custo de produção tornam-se essenciais para aumentar a competitividade da empresa. Assim, sugere-se uma análise cuidadosa por parte do produtor de alumínio para as opções 1, 2,

3 e 6 da figura 6.1. Estas, em geral, possuem baixo custo de implementação, pouca mudança na operação do equipamento e elevado potencial de redução de custo.



- 1 – Caracterização dos tijolos densos;
- 2 – Análise Post Mortem dos tijolos densos;
- 3 – Caracterização dos isolantes refratários;
- 4 – Fluxo de calor: parede ou conduto refratário;
- 5 – Fluxo de calor: coque fluido;
- 6 – Fluxo de calor: manta isolante refratária.

Figura 6.1: Diagrama de projetos e oportunidades para fornos de cozimento de anodo.

Sendo assim, espera-se maior competitividade do produtor de alumínio por meio de plantas de fornos de anodo cada vez mais sustentáveis, com baixo

custo de produção do anodo e elevada qualidade dos blocos cozidos o que contribui também no aumento da produtividade do metal primário.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A caracterização tanto dos refratários densos quanto dos isolantes foi o primeiro passo na busca de novos materiais para tal aplicação. Uma sugestão adicional seria em estudar a possibilidade do uso de concretos refratários na substituição dos tijolos densos e isolantes. Assim, provavelmente, o tempo de parada do equipamento será reduzido bem como os reparos serão facilitados durante a aplicação.

Adicionalmente, a otimização do posicionamento dos tijolos de ligação nos condutos parece ser uma alternativa interessante na busca de superior homogeneidade de distribuição de calor ao longo da face da parede, o que pode ser traduzido em superior eficiência energética.

A análise post mortem indicou uma possível correlação entre a posição dos tijolos densos dentro do forno e a intensidade do ataque químico. Assim, um estudo promissor seria estudar esta hipótese com o intuito de otimizar o projeto do forno.

Em relação aos isolantes, a possibilidade da redução da espessura do revestimento sem prejudicar o consumo de energia parece ser uma sugestão bastante interessante uma vez que o uso de anodos com maior dimensão pode ser uma alternativa viável no futuro.

Tomando por base o elevado consumo de refratários nos fornos de anodo por ano, a pesquisa em busca de aplicações dos materiais pós-uso deve ser sempre levada em consideração, principalmente, devido aos elevados custos associados ao correto descarte destes materiais bem como às questões de sustentabilidade da planta.

Por fim, um estudo de novos materiais que possam substituir o coque fluido do sistema com o intuito de promover maior fluxo de calor ao anodo e evitar dissipação de energia térmica no topo parece ser bastante promissora.

Neste caso, o novo material deve também realizar a função de proteção dos blocos de anodo frente à oxidação.

## 8. REFERÊNCIAS

[1] Subodh K. Das, Weimin Yin. The worldwide aluminum economy: the current state of the industry. **JOM**, p. 57-63, 2007.

[2] Dados obtidos no site da Associação Brasileira de Alumínio.  
<http://www.abal.org.br>  
Acessado em: 26 / 02 / 2010

[3] SILJAN, O. J. Refractory Materials for the Primary Aluminum Industry, **Ceramic News Special Refractories**, v. 7, n. 2, p. 14-22, 2000.

[4] VALENZUELA, F. A. O., BRANDT, C., LOPES, D. A. A., BONADIA, P., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C. Caracterização de Concretos Refratários Projetáveis para o Revestimento de Calcinadores de Alumina, **Cerâmica**, vol. 54, p. 29-37, 2008.

[5] MIYAJI, D. Y. Refratários para Transporte de Alumínio Líquido: Fundamentos, Simulação e Prática Industrial. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, 2007.

[6] CARROLL, J., GROBBELAAR, A. P., Refractories for Anode Baking Furnaces, **Light Metals**, p. 543-567, 1981.

[7] BEACH, D., COETZEE, R., LYLE, M., FANTIN, D., GAY, H., MAHIEU, P., Proven Control Philosophy and Operation for Anode Baking Process. **Light Metals**, p. 953-957, 2007.



- [8] GENDRE, M., ROTGER, J. C., GHAOUI, Y. E., MATHIEU, N., A Breakthrough in Anode Baking Furnace Design. **Light Metals**, p. 969-972, 2007.
- [9] MAIWALD, D., LEISENBERG, W., The development of Anode Baking Technology from Past to Future. **Light Metals**, p. 947-952, 2007.
- [10] NAVARRO, F., FIGUEIREDO, F., MIOTTO, P., TRUCI, H., OLIVEIRA, H., SILVA, M., REIS, R., MOURA, E., MENDES, F. New Environmental Approach at Baking Furnace. **Light Metals**, p. 839-842, 2008
- [11] Manual de Operação dos Fornos de Cozimento de Anodo, Manual Interno Alumar.
- [12] KELLER, F., Anodes for the Aluminum Industry, 2<sup>o</sup> Edição, R&D Carbon, p. 223-242, 2006.
- [13] HURLEN, J., NATERSTAD, T., Recent Developments in Carbon Baking Technology. **JOM**, p. 20-25, 1991.
- [14] McMOLLUM, J. M., Advances in Carbon Baking Furnace Refractories. **Light Metals**, p.1125-1139, 1985.
- [15] Autofire Theory, Manual Interno da Alcoa, 2005.
- [16] CORLISS, F. G., STETT, A. M., Clay Alumina Brick used in Anode Baking Furnaces. **JOM**, p. 29-32, 1996.
- [17] MARZOUQI, A. A., SAHU, T. K., RABBA, S. A., Baking Furnace Optimization. **Light Metals**, p.913-917, 2008.

- [18] ROLF, A. J., Measures to Improve Carbon Baking. **Light Metals**, p. 739-745, 1992.
- [19] PRIGENT, P., BOUCHETOU, M. L., POIRIER, J., HUBERT P., The Effect of the Addition of Fine Andalusite Particles in Refractory Bricks on Gaseous Corrosion. **JOM**, p. 58-63, 2008.
- [20] UHRIG, J. R., A Unique Refractory Solution for Anode Baking Flues. *Light Metals*, p.553-557, 2003.
- [21] LAZAROU, R., PISAREK, M., RUTLEDGE, S., FEAVER, G. J., Carbon Baking Furnace Fluewall Brick Quality Trial. **Light Metals**, p.627-631, 1995.
- [22] TOSHITAKA, O., YAMAI, I., ZHANG, S., High Thermal Expansion NaAlSiO<sub>4</sub> Ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [100] p. 1361-1365, 1992.
- [23] <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=WO2007120545&WO=2007120545&DISPLAY=DESC>. Acessado em 04/08/2008.
- [24] SCUDELLER, L. A. M., LONGO, E., VARELA, J. A., Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina-Silica System. **Journal of the American Ceramic Society**, 73 [5] p. 1413-1416, 1990.
- [25] SILVA, S. N., Mecanismos de Ataque de Vapor de Potássio, em Atmosfera de CO, em Refratários de Carbetto de Silício Ligados a Nitreto de Silício. Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, 1992.
- [26] CAMPOS-LORIZ, D., SELKREGG, K. R., TAGAMI, Y., Alkali Attack Mechanisms in Blast Furnace Refractories. **Taikabutsu Overseas**, vol 2, n. 1, p. 51-59, 1982.

[27] RIGBY, G. R., HUTTON, R., Action of Alkali and Alkali-Vanadium Oxide Slags on Alumina-Silica Refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, 45, p. 68-73, 1962.

[28] BROSANAN, D. A., Refractories Handbook. **Clemson University**, USA, p. 39-75, 2004.

[29] PIBLICO JAPAN COMPANY LIMITED, Technology of Monolithic Refractories, p. 212-246, 1979.

[30] SWALIN, R. A., Thermodynamics of Solids, Universidade de Minnesota, 1972.

[31] BERRY, T. F., AMES, R. N., SNOW, R. B., Influence of Impurities and Role of Iron Carbides in Deposition of Carbon from Carbon Monoxide. **Journal of the American Ceramic Society**, 39 [9], p. 308-318, 1956.

[32] KRAUSE, O., POTCSCHKE, J., Resistance of Refractory Products to Carbon Monoxide: Kinetics of Carbon Deposition in Consideration of Apparent Carbon Modifications. **UNITECR '07**, Proceedings, Dresden, p. 242-245, 2007.

[33] SERRA, F. A. S., PANDOLFELLI, V. C., Mecanismos de Deterioração de Refratários pela Ação do Coque em Unidades de Craqueamento Catalítico. Trabalho apresentado na 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ, Salvador/BA, agosto, 2002.

[34] YURKOV, A. L., AKSEL'ROD, L. M., Properties of Heat-Insulating Materials (A Review). **Refractories and Industrial Ceramics**, 46 [3], p. 170-174, 2005.

- [35] BONADIA, P., Refratários Densos e Isolantes para Cubas Eletrolíticas: Caracterização e Desenvolvimento de Materiais. Tese Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, 2005.
- [36] SHPIR'KO, N. V., KNDRAT'EVA, N. V., A Heat-Insulating Material for Industrial Equipment. **Refractories and Industrial Ceramics**, 42 [3-4], p. 118-121, 2001.
- [37] TOZAWA, H., Energy-Saving Needs in Iron and Steel Works, and the Expectations for Refractories. **Journal of the Technical Association of Refractories**, Japan, 28 [1], p. 8-19, 2008.
- [38] YAJI, G., Latest Energy Saving Technology for Aluminum Melting Furnaces and the Refractory Expectations. **Journal of the Technical Association of Refractories**, Japan, 27 [1], p. 22-25, 2007.
- [39] BONADIA, P., BRAULIO, M. A. L., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C., Refractory Selection for Long-Distance Molten Aluminum Delivery. **American Ceramic Society Bulletin**, 85 [8], p. 9301-9309, 2006.
- [40] BIGOT, J., GENDRE, M., ROTGER, J.C., Fuel Consumption: A Key Parameter in Anode Baking Furnaces, **Light Metals**, p. 965-968, 2007.
- [41] INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 5ª Edição, LTC, p. 36-99, 2003.
- [42] HOLMAN, J. P., Transferência de Calor, McGraw-Hill, p. 25-64, 1983.
- [43] LIENHARD IV, J. H., LIENHARD V, J. P., A Heat Transfer Textbook, 3ª Edição, p. 139-265, 2002.

- [44] HOFFMEISTER, H.W., *Refractory Engineering: Materials, Design, Construction*, Vulkan, p. 134-140, 2004.
- [45] SEVERO, D. S., GUSBERTI, V., PINTO, E. C. V., *Advanced 3D Modelling for Anode Baking Furnaces*, **Light Metals**, p. 697-702, 2005.
- [46] INNOCENTINI, M. D. M., PARDO, A. R. F., PANDOLFELLI, V. C., *Permeability of High-Alumina Refractory Castables Based on Various Hydraulic Binders*, **Journal of the American Ceramic Society**, 85 [6], p. 1517-1521, 2002.
- [47] BONADIA, P., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C., *The Thermal Insulation of Aluminium Electrolytic Cells*, **Refractories World Forum**, vol. 1, p. 132-140, 2009.
- [48] BRAULIO, M. A. L., BONADIA, P., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C., *Manual de Funcionamento do Programa de Simulação Térmica*, Manual Interno, 2005.
- [49] AKIYOSHI, M. M., PEREIRA, R. J., SILVA, A. P., PANDOLFELLI, V. C., *Effect of Alumina Content, Porosity and Temperature on the Thermal Conductivity of Refractories*. **American Ceramic Society Bulletin**, 82 [6], p. 29-33, 2003.
- [50] INNOCENTINI, M. D. M., PARDO, A. R. F., SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V. C., *Previsão da Permeabilidade a partir de Propriedade Físicas de Concretos Refratários*, **Cerâmica**, 48 [305], p. 5-10, 2002.
- [51] BUTTER, J., *Alterations of Anode Baking Furnace Bricks During Operation*, **Light Metals**, p. 633-639, 1995.

[52] BUTTER, J., Recycling of Anode Baking Furnaces, **Light Metals**, p. 633-640, 1994.

[53] O Protocolo de Kyoto e o Mercado de Carbono, IX Engema – Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, Curitiba, 2007.

<http://engema.up.edu.br/arquivos/engema/pdf/PAP0061.pdf>

Acessado em 14/01/2010.

[54] DOJC, D., LEISENBERG, W., MAIWALD, D., Triple Low – Triple High, Concepts for the Anode Plant of the Future, **Light Metals**, p. 833-838, 2008.