

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

**PROJETO E OPERAÇÃO DE CUBAS ELETROLÍTICAS PARA A INDÚSTRIA
DE ALUMÍNIO**

Carlos Eduardo Zangiacomi

São Carlos
2006

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

**PROJETO E OPERAÇÃO DE CUBAS ELETROLÍTICAS PARA A INDÚSTRIA
DE ALUMÍNIO**

Carlos Eduardo Zangiacomi

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: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos
2006

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

Z29po

Zangiacomi, Carlos Eduardo.

Projeto e operação de cubas eletrolíticas para a indústria de alumínio / Carlos Eduardo Zangiacomi. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

147 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Alumínio. 2. Revestimento cerâmico. 3. Células eletrolíticas. I. Título.

CDD: 620.186 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
CARLOS EDUARDO ZANGIACOMI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 26 DE ABRIL DE 2006.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
PPG-CEM/ DEMA - UFSCar

Dulcina M.P.F. de Souza
Profa. Dra. DULCINA M.P.F. de SOUZA
PPG-CEM/ DEMA - UFSCar

Jorge Borges Gallo
Dr. JÓRGE BORGES GALLO
Alcoa Alumínio S.A.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial a meus pais, irmãos e esposa.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Químico graduado pela Universidade Federal de São Carlos (1997) e Supervisor da Engenharia de Processos da Área de Redução do Alumínio da Alcoa Alumínio S/A – Unidade Poços de Caldas, MG.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Alcoa Alumínio S.A. – Unidade Poços de Caldas – a Gerência de Operações e toda a equipe Líder da Redução e Sala de Cubas, em especial ao Edson Schiavotelo, Joel Câmara, Jorge Gallo e Leonardo Paulino pelo incentivo e pela oportunidade de executar e divulgar este trabalho, os técnicos e os operadores de revestimento e de partida de cuba que contribuíram de forma inequívoca e vibrante para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Professor Dr. Victor Carlos Pandolfelli pelos ensinamentos, orientação e apoio incondicional no desenvolvimento deste trabalho e a Bernard Racunas (Alcoa Technical Center – USA) e Professor Harald Øye (Trondheim University – Noruega) pelos ensinamentos e dedicação nos trabalhos de autópsia de cubas.

RESUMO

A indústria do alumínio no Brasil é a sexta maior do mundo e apresenta uma expressiva participação na economia nacional. O aprimoramento nas técnicas de obtenção do alumínio tem por objetivo o aumento de produção a um menor custo operacional. O revestimento de cubas eletrolíticas é um subsistema deste processo e tem alto impacto financeiro na produção e mais recente devido ao aspecto ambiental. Utilizando uma abordagem sistêmica, este trabalho teve por objetivo aumentar a vida útil das cubas e conseqüentemente diminuir o custo de produção de alumínio. Para tanto, as análises *post-mortem* de cubas foram empregadas, buscando identificar os principais mecanismos de falha e posteriormente sugerir mudanças visando minimizar ou eliminar os principais fatores limitantes a vida útil destes fornos. Além do estudo do mecanismo de falha e das alterações de projeto, foram abordados alguns outros fatores que podem afetar a vida útil das cubas eletrolíticas da Unidade da Alcoa Alumínio S/A, Poços de Caldas, MG, tais como métodos de pré-cozimento, partida de cuba e materiais de revestimento de cubas (particularmente através de um estudo técnico-econômico da utilização de blocos catódicos grafitizados). O resultado deste trabalho foi crucial para alterar o projeto de revestimento de cubas para um mais robusto, através da diminuição dos pontos falhos identificados nas autópsias e emprego de materiais apropriados. Os procedimentos de pré-cozimento e partida de cuba foram também alterados visando diminuir os riscos de uma falha catastrófica do catodo associada ao choque térmico durante estas duas etapas. Mesmo considerando que a perfeição no revestimento de cubas não é algo fácil de obter, todas as modificações no projeto, material, pré-cozimento e partida de cubas foram baseadas em um estudo técnico minucioso e certamente irão contribuir para atingir um aumento de vida útil nas cubas eletrolíticas das Alcoa Alumínio S.A. – unidade Poços de Caldas, MG.

Palavras-Chave: Alumínio; Revestimento; Cuba eletrolítica.

PROJECT AND OPERATION OF ALUMINUM ELECTROLYTE CELLS

ABSTRACT

The Brazilian aluminum industry is ranked among the sixth biggest aluminum producers worldwide and plays an important role in the local market. Continuous improvement in aluminum industry points to more metal output at lower costs. The potlining is an important subsystem in this process due to high cost involved and more recently due to environmental aspects. Using a systemic approach, this work aimed to increase potlife and thus minimize the aluminum costs. In this opportunity, a careful post-mortem analysis in electrolyte cells were performed to account for the sequence of incidents that led to the final pot failure and make the right decision to minimize or even eliminate the limiting factors to obtain a longer potlife. Besides pot failure mechanisms and pot design changes, some other factors that may be detrimental to potlife at Alcoa Aluminum S.A – Pocos de Caldas, MG were also investigated thoroughly, such as preheating and pot start-up technique and lining materials (cathode bottom blocks technical and economic aspects). The results from this study were paramount to make the right decision in respect to pot design through minimizing pot design misconceptions and using appropriate materials. Both preheating and pot start-up procedure were also changed in an attempt to minimize the risks of fatal cathode damage caused by high thermal gradients during these two practices. Knowing that a perfectly constructed and operated cell is not easily obtained, all modifications in respect to pot design, lining material, preheating and pot start-up practices were based on solid and careful diagnosis and will certainly contribute to obtain a long potlife at Alcoa Aluminum – Pocos de Caldas, MG.

Keywords: Aluminum; Potlining; Electrolyte cell.

PUBLICAÇÕES

ZANGIACOMI, C.E.; PANDOLFELLI, V.C.; PAULINO, L.; LINDSAY, S.; KVANDE, H. Preheating Study of Smelting Cells. LIGHT METALS 2005, San Francisco, CA, Fevereiro 2005, página 333-336.

ZANGIACOMI, C.E.; PANDOLFELLI, V.C. Estudo para o Aumento de Vida Útil de Cubas Eletrolíticas da Alcoa Poços de Caldas, MG. In: II CONGRESSO INTERNACIONAL DO ALUMÍNIO, 2005, São Paulo. **Proceedings...** 1 CD.

ZANGIACOMI, C.E.; PANDOLFELLI, V.C., PAULINO, L. A Challenging Task to Improve Potlife in Aluminum Industry. In COM 2006: THE CONFERENCE OF METALLURGISTS, October 1-4, Montreal, Canada, 2006

PREMIAÇÕES

Melhor trabalho apresentado na seção de REDUÇÃO DO ALUMÍNIO no II CONGRESSO INTERNACIONAL DO ALUMINIO - SÃO PAULO, agosto de 2005 e maior pontuação obtida dentre todos os trabalhos publicados no referido congresso.

INDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA	
EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Investigação do Catodo	7
2.1.1 Autópsias.....	8
2.1.2 Principais Mecanismos de Falhas do Catodo.....	10
A) Estratificação de Pasta Fria	11
B) Aquecimento Irregular e Choque Térmico	13
C) Retração da Pasta Fria	14
D) Falhas Induzidas pelas Barras Coletoras	15
E) Interações entre Blocos e Carcaça	16
F) Reutilização de Carcaças.....	17
G) Temperaturas Transientes.....	18
H) Penetração de Metal no Refratário	19
I) Isolamento Excessivo no Catodo	21
J) Oxidação dos Materiais de Carbono	22
L) Erosão nas Laterais	22
M) Erosão no Fundo.....	23
N) Formação de Buracos na Cuba	24
O) Reações Alumino-térmicas.....	25
P) Desligamentos Temporários e Repartidas de Cubas.....	25
Q) Reações Químicas	27

U) Reparo de Cubas	29
2.2 Seleção dos Blocos Catódicos.....	31
2.2.1 Tipos de Blocos Catódicos.....	31
2.2.2 Comparação entre os Tipos de Blocos Catódicos	32
2.3 Técnicas de Pré-Cozimento.....	34
2.4 Técnicas de Partida de Cuba Nova	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Condução e interpretação dos resultados de autópsia de cubas eletrolíticas.....	45
3.2 Avaliação dos blocos catódicos	50
3.2.1 Teste de Hipóteses	50
3.2.2 Gráficos Box Plot	53
3.3 Métodos de pré-cozimento de cubas eletrolítica.....	54
3.4 Métodos de partida de cuba eletrolítica	59
3.4.1 Histórico de Partida de Cubas	59
3.4.2 Mudança na Técnica de Partida de Cuba	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Análise e interpretação das autópsias realizadas em cubas eletrolíticas	61
4.1.1 Uso de blocos laterais com baixa condutividade térmica	62
4.1.1.1 Mecanismo de desgaste	63
4.1.1.2 Alteração Sugerida	63
4.1.2 Geração de trincas tipo horizontais nos blocos catódicos.....	64
4.1.2.1 Mecanismo de desgaste	65
4.1.2.2 Alteração Sugerida	65
4.1.3 Geração de trincas tipo 45° nos blocos catódicos.....	66
4.1.3.1 Mecanismo de desgaste	66
4.1.3.2 Alteração Sugerida	67
4.1.4 Uso de refratários com alto teor de alumina.....	68
4.1.4.1 Mecanismo de desgaste	70
4.1.4.2 Alteração Sugerida	70
4.1.5 Penetração de banho eletrolítico e/ou metal no interior do catodo	71
4.1.5.1 Mecanismo de desgaste	73
4.1.5.2 Alteração Sugerida	73
4.1.6 Esfoliação e oxidação no revestimento superior	74
4.1.6.1 Mecanismo de desgaste	75
4.1.6.2 Alteração Sugerida	76
4.1.7 Excesso de isolamento na cabeceira	77
4.1.7.1 Mecanismo de desgaste	77

4.1.7.2 Alteração Sugerida.....	78
4.1.8 Degradação dos materiais isolantes.....	80
4.1.8.1 Mecanismo de desgaste	81
4.1.8.2 Alteração Sugerida.....	82
4.1.9 Trincas nos blocos por diferença entre coeficiente de expansão térmica (bloco catódico x concreto de SiC).....	83
4.1.9.1 Mecanismo de desgaste	85
4.1.9.2 Alteração Sugerida.....	85
4.2 Estudo dos blocos catódicos para revestimento de cubas.....	88
4.2.1 Escolha do bloco catódico	88
4.2.2 Determinação do gradiente térmico necessário para a formação de trincas nos blocos catódicos.....	90
4.2.3 Autópsia da cuba piloto utilizando bloco grafitizado	92
4.2.3.1 Informações gerais da cuba com blocos grafitizados.....	93
4.2.3.2 Resultados da autópsia da cuba com blocos grafitizados.....	96
4.2.4 Teste comparativo do desempenho dos diferentes blocos catódicos.....	103
4.2.5 Análise Financeira	107
4.2.5.1 Análise do modelo financeiro	109
4.3 Resumo das evidências coletadas em autópsias de catodo	110
4.3.1 Proposta de projeto de revestimento de cubas	112
4.4 Resultado das Curvas de pré-cozimento.....	113
4.4.1 Teste Fatorial 2^k	114
4.4.2 Gradiente térmico no interior dos blocos catódicos.....	115
4.4.3 A influência do ciclo de pré-cozimento na estabilidade operacional da cuba ..	119
4.4.4 Projeto de mudança da curva de pré-cozimento da Alcoa Poços de Caldas ..	125
4.5 Resultado do teste de partida de cuba	129
4.5.1 Histórico de partida de cuba.....	129
4.5.2 Modificações no procedimento de partida de cuba	131
4.5.3 Considerações finais	136
5. CONCLUSÕES.....	138
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Comparação qualitativa das propriedades dos principais tipos de blocos catódicos existentes no mercado [39]	32
Tabela 2.2 – Influencia do % grafite nas propriedades dos blocos catódicos	33
Tabela 2.3 – Técnicas de pré-cozimento de catodos	35
Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens dos métodos de pré-cozimento [30].....	37
Tabela 2.5 – Critérios para avaliação das técnicas de pré-cozimento [31].....	38
Tabela 2.6 – Vantagens das diferentes composições do banho eletrolítico na partida de cuba [4, 35, 36, 38]	41
Tabela 3.1 – Seleção das cubas para autópsia de catodo	47
Tabela 3.2 – Resumo dos erros embutidos no teste de hipóteses [71]	51
Tabela 3.3 – Teste fatorial 2 ^k para pré-cozimento de catodo.....	56
Tabela 4.1 – Cálculo teórico para o início de fratura dos blocos catódicos de diferentes materiais e fornecedores existentes no mercado.....	91
Tabela 4.2 – Resultados do teste comparativo utilizando cubas com blocos grafitizados (cinco cubas teste), cubas com blocos tradicionais (cinco cubas com blocos 30% grafite) e média das cubas operando na Linha 3. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.....	104
Tabela 4.3 – Resumo da análise estatística de variância simples comparando o desempenho das cubas testes com as cubas com blocos tradicionais	106
Tabela 4.4 – Evidências encontradas na autópsia e ações para tornar o revestimento mais robusto.....	110
Tabela 4.5 – Impacto dos diferentes ciclos de pré-cozimento nas temperaturas superficiais e sub-catódica do catodo.....	115
Tabela 4.6 – Influência dos ciclos de pré-cozimento na medida de estabilidade da cuba (ruído) e distribuição de corrente do catodo.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Esquema ilustrativo da célula de redução do alumínio	1
Figura 1.2 – Média de amperagem (em kA) praticada nas indústrias de alumínio instaladas por década	4
Figura 1.3 – Fatores que afetam a vida útil da cuba, segundo Hale [5]	5
Figura 1.4 – Esquema de trabalho do projeto de mestrado	6
Figura 2.1 – Exemplo de materiais contidos no interior do catodo	7
Figura 2.2 – Materiais típicos empregados no revestimento de cubas eletrolíticas	11
Figura 2.3 – Mecanismo da estratificação e destacamento de parte da pasta fria	. 12
Figura 2.4 – Trincas geradas por retração da pasta fria com o aumento de temperatura	14
Figura 2.5 – Trincas do tipo “wings” encontradas em autópsias de catodo	15
Figura 2.6 – Geometrias da barra coletora. A forma circular é a melhor em termos de distribuição de tensões no bloco catódico, enquanto que a forma quadrada é a pior situação	16
Figura 2.7 – Deteriorização progressiva das laterais da cuba devido a oxidação[4]	22
Figura 2.8 – Deteriorização das laterais da cuba devido a formação de Al_4C_3 [4]	. 23
Figura 2.9 – Técnicas de pré-cozimento de catodo (a) térmico, exemplificado numa cuba prebaked (b) resistência, exemplificado numa cuba Soderberg	37
Figura 2.10 – Diagrama de fase do sistema NaF-AlF ₃ [4]	43
Figura 2.11 – Evolução da perda catódica em função da acidez no banho [21]	44
Figura 3.1 – Modelo simplificado de registro de informação da autópsia	46
Figura 3.2 – Medida de cavidade real do catodo em uma cuba desligada	48
Figura 3.3 – Exemplo de um gráfico Box plot considerando a variável voltagem de operação de um grupo de cubas com blocos grafitizados	54
Figura 3.4 – Curva de pré-cozimento padrão da Alcoa Poços de Caldas	55

Figura 3.5 – Posicionamento dos termopares no interior da cuba (T1-T6 = termopares sobre blocos catódicos; TA-TD = termopares sobre a barra coletora)..	56
Figura 3.6 – Evolução da temperatura do catodo em função do tempo	57
Figura 3.7 – Posição dos queimadores instalados no catodo (a) padrão, (b) teste .	58
Figura 3.8 – Mudança na prática-padrão de partida de cuba	60
Figura 4.1 – Principais problemas encontrados como resultado das autópsias das cubas da Alcoa Alumínio – fábrica de Poços de Caldas	61
Figura 4.2 – Desgaste do bloco lateral acima de 30mm	63
Figura 4.3 – Medição do perfil de aresta (cm) de duas cubas com diferentes blocos catódicos (A) 30% grafite, com ponto mínimo em relação ao bloco lateral de 2cm e (B) 100% grafite, com ponto mínimo de 6cm	64
Figura 4.4 – Trinca horizontal no interior do bloco catódico, com penetração de banho eletrolítico e metal.....	65
Figura 4.5 – Trinca angulada no interior do bloco catódico	67
Figura 4.6 – Formação de “salt lenses” nos refratários logo abaixo do bloco catódico (100mm de altura)	70
Figura 4.7 – Ensaio de criolita em refratários densos (A) com alto teor de alumina; (B) com alto teor de sílica. Note a ineficiência do refratário (A) em impedir o ataque e a penetração de criolita no interior do material [49]	71
Figura 4.8 – Laminação do bloco catódico ocasionado pela infiltração de metal em seu interior. A coloração amarelada evidencia a formação de carbeto de alumínio	73
Figura 4.9 – Efeito da esfoliação na carcaça da cuba. Note a degradação da chaparia ocasionada pelo efeito da esfoliação e oxidação.....	75
Figura 4.10 – Região exposta da barra coletora à entrada de ar para o interior do revestimento de cubas (a) condição ideal, (b) falta de material refratário de preenchimento	76
Figura 4.11 – Degradação severa do bloco de carbono na cabeceira da cuba (dos 127mm originais de espessura, restaram apenas 30mm).....	78

Figura 4.12 – Degradação do isolante pela reação com vapores de sódio. (a) presença de cristais de banho criolítico solidificado e em contato com o material isolante danificado na lateral da cuba, adjacente ao bloco catódico; (b) camada de isolante inferior em bom estado e camada logo acima degradada	82
Figura 4.13 – Degradação do isolante pela reação com vapores de sódio. Este tipo de trinca é conhecido como “shear stress failure”	85
Figura 4.14 – A maior distância (h) do bloco catódico em relação à barra coletora pode evitar falhas catastróficas por descolamento de parte do bloco ou infiltração de metal na barra coletora através das trincas geradas por tensões termomecânicas entre barra e bloco catódico [4].....	86
Figura 4.15 – Temperatura do banho eletrolítico da cuba com bloco grafitizado	94
Figura 4.16 – Variação da contaminação de ferro na cuba com bloco grafitizado ...	94
Figura 4.17 – Variação da perda catódica da cuba com bloco grafitizado	95
Figura 4.18 – Distribuição de corrente catódica da cuba com blocos grafitizados ...	95
Figura 4.19 – Desgaste dos blocos catódicos em formato de W [4]	96
Figura 4.20 – Visão panorâmica da condição de catodo da cuba com blocos grafitizados. Note a saliência de pasta fria entre blocos	96
Figura 4.21 – Perfil da condição de desgaste do catodo da cuba com blocos grafitizados.....	97
Figura 4.22 – Mapa da corrosão do catodo (em mm) da cuba com blocos grafitizados.....	97
Figura 4.23 – Traços de penetração de metal abaixo do bloco catódico	99
Figura 4.24 – Reação do banho eletrolítico no interior do revestimento da cuba.....	99
Figura 4.25 – Espessura remanescente do bloco lateral de carbono (10cm)	100
Figura 4.26 – Traços de alumínio na lateral e superfície do bloco catódico #4.....	100
Figura 4.27 – Representação gráfica da média de voltagem do teste comparativo dos blocos grafitizados (teste).....	104
Figura 4.28 – Representação gráfica da média de ruído do teste comparativo dos blocos grafitizados (teste)	105

Figura 4.29 – Representação gráfica de resistência base do teste comparativo dos blocos grafitizados (teste)	105
Figura 4.30 – Representação gráfica da média de consumo de energia do teste comparativo dos blocos grafitizados (teste).....	106
Figura 4.31 – Comparação do coeficiente de dispersão de temperatura na superfície dos blocos catódicos considerando prática-padrão e reposicionamento dos queimadores paralelo aos blocos laterais.....	113
Figura 4.32 – Evolução das temperaturas medidas na superfície dos blocos catódicos para cada ciclo de pré-cozimento testado	116
Figura 4.33 – Evolução do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos	116
Figura 4.34 – Gradiente térmico no interior do bloco catódico durante as primeiras horas de operação da cuba	117
Figura 4.35 – Dependência da temperatura final e do tempo de pré-cozimento em relação ao gradiente térmico no interior do bloco catódico. A faixa de temperatura refere-se ao gradiente térmico.	118
Figura 4.36 – Dependência da temperatura final e do tempo de pré-cozimento em relação a estabilidade da cuba. A faixa em $\mu\Omega$ refere-se ao ruído	120
Figura 4.37 – Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #1, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0)	122
Figura 4.38 – Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #2, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0)	123
Figura 4.39 – Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #3, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0)	124
Figura 4.40 – Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #4, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0)	124
Figura 4.41 – Nova curva de pré-cozimento de cubas eletrolíticas	126
Figura 4.42 – Resultado das medições de temperatura a partir da nova curva de pré-cozimento das cubas eletrolíticas (escala de tempo regressivo, sendo $t=0$ representando o momento da partida).....	127

Figura 4.43 – Resultado da dispersão dos valores do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos	128
Figura 4.44 – Ordem cronológica mostrando a alteração da responsabilidade pelo controle de partida e operação de cuba nova na Alcoa Alumínio S.A. – Poços de Caldas	130
Figura 4.45 – Fatores contribuintes para o descontrole de temperatura da cuba durante o encharque (base: ano 2002)	131
Figura 4.46 – Fatores contribuintes para o descontrole de temperatura da cuba durante o encharque (base: ano 2004)	132
Figura 4.47 – Mudança na prática-padrão de partida de cuba.....	135
Figura 4.48 – Procedimento para aumentar a área útil do anodo para retorno da cuba em operação	135
Figura 4.49 – Evolução do % de cubas com descontrole de temperatura durante o encharque (primeiras horas de operação)	136

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

α - Coeficiente de Expansão Térmica (K^{-1})

δ - desvio padrão

ν - Razão de Poisson

σ_f - tensão de fratura (MN/m^2)

I - Intensidade da corrente elétrica (em kA)

CE – Eficiência de Corrente (%), é expressa em unidade percentual e equivale ao quanto de energia fornecida foi usada para produzir alumínio.

COV - coeficiente de variação (%)

E - módulo de Young (MN/m^2).

K = condutividade térmica ($W/m.K$)

KWh/kg Al - consumo de energia da cuba por kg de metal produzido.

m(Al) - produção da cuba num período de 24h (em kg)

M_T - média dos valores de temperatura da superfície do bloco catódico.

R' – Parâmetro de resistência ao choque térmico ($W/m.K$)

T - temperatura alvo;

t - tempo do ciclo de pré-cozimento

V - voltagem de operação da cuba eletrolítica (em volts);

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é o elemento metálico mais abundante encontrado na natureza (8,1% em massa). Entretanto, devido a sua grande afinidade por oxigênio, não é encontrado em seu estado puro, mas sim na forma de óxidos e silicatos.

Em 1886, Paul Héroult e Charles Hall patentearam o processo de obtenção do alumínio que até hoje é aplicado por ser o único método viável economicamente – a dissolução da alumina (Al_2O_3) em criolita (Na_3AlF_6) e a decomposição eletrolítica para produzir alumínio líquido [1]. Em virtude desta admirável descoberta, o processo de obtenção do alumínio leva o nome de seus dois inventores. A Figura 1.1 apresenta o esquema simplificado da célula de redução de alumina para a produção do alumínio.

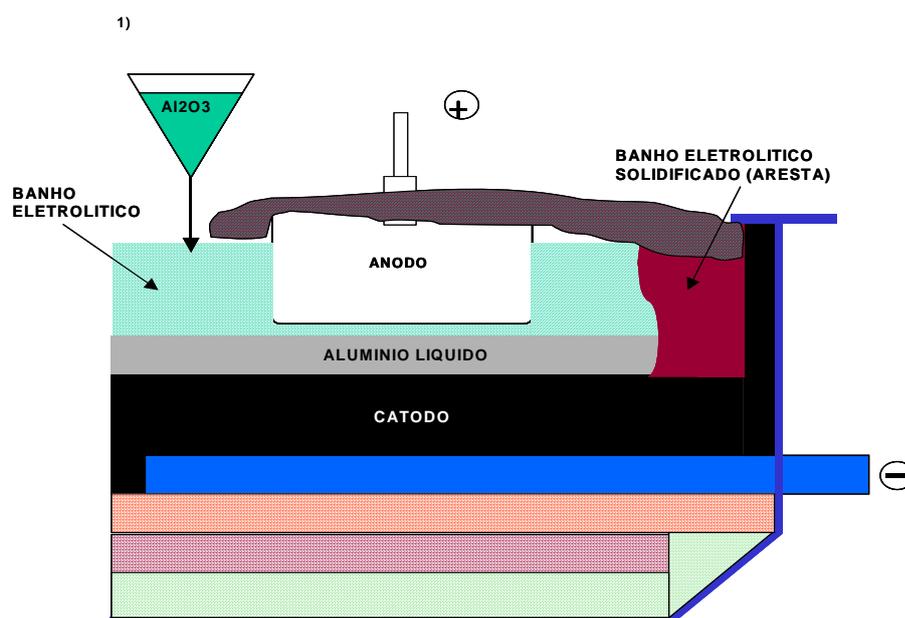


Figura 1.1 Esquema ilustrativo da célula de redução do alumínio (cuba)

A produção de alumínio ocorre em cubas compostas por um pólo negativo (catodo) e outro positivo (anodo). Na cuba eletrolítica, a corrente elétrica é distribuída em um ou mais anodos que estão parcialmente mergulhados no banho eletrolítico. Além da criolita (85%), o banho eletrolítico é composto por 6-13% de fluoreto de alumínio (AlF_3), 4-6% de fluoreto de cálcio

(CaF₂) e 2-4% de alumina (Al₂O₃). A temperatura do banho varia entre 940 e 970°C.

A reação principal do processo de fabricação do alumínio pode ser descrita como:



Para cada quilograma de alumínio produzido, são necessários cerca de 1,9kg de alumina, 0,5kg de carbono proveniente do anodo e um consumo de energia de 14-17kWh.

A eficiência de corrente e o consumo de energia são as duas principais medidas de desempenho da cuba.

A eficiência de corrente (CE) é expressa em unidade percentual e equivale ao quanto de energia fornecida foi usada para produzir alumínio. A fórmula utilizada para calcular o valor de eficiência de corrente por cuba durante um período de 24 horas é descrita pela equação 1.2:

$$CE = \frac{m(\text{Al})}{8,052 \times I} \times 100(\%) \quad (1.2)$$

Onde:

m (Al): produção da cuba num período de 24h (em kg);

I: intensidade da corrente elétrica (em kA)

CE: eficiência de corrente (em %)

Os valores típicos de CE estão entre 90-95%. A perda de eficiência de corrente ocorre devido a solubilidade do metal no banho (cerca de 0,1%), que pode reagir com o CO₂ (g) formado no anodo e re-oxidar novamente como alumina, conforme equação 1.3.



O consumo de energia é o melhor parâmetro para medir o desempenho da cuba, pois inclui a voltagem e a eficiência de corrente. O valor de consumo de energia é calculado a partir da equação 1.4:

$$kWh/kgAl = \frac{2,980 \times V}{CE} \quad (1.4)$$

Onde:

KWh/kg Al: consumo de energia da cuba por kg de metal produzido.

V: é a voltagem na cuba (em volts);

CE: eficiência de corrente (%)

Em termos de mercado, o Brasil reafirmou mais uma vez em 2004 como o sexto maior produtor de alumínio primário, registrando uma produção de 1457,4 mil toneladas, um faturamento de US\$ 7,8 bilhões e uma participação no PIB de 3,3%. A indústria do alumínio empregou cerca de 53 mil pessoas em 2004.

Em relação ao cenário mundial, o consumo de alumínio primário está concentrado na América do Norte, Ásia e Europa (90% do total). O consumo anual de alumínio primário em todos os continentes no ano 2003 foi de 27 milhões de toneladas [2]. Os maiores produtores de alumínio são nesta ordem China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália [2].

Na tentativa de reduzir custos, muitas empresas têm investido em novas tecnologias para aumentar a capacidade de produção de alumínio. A Figura 1.2 apresenta o aumento substancial da capacidade das fábricas instaladas por década, tomando-se como referência a média de amperagem de 60kA nos anos 30 para mais de 300kA nos últimos anos. O avanço tecnológico possibilitou o aumento da capacidade das fábricas de alumínio e ao mesmo tempo uma diminuição do consumo de energia e aumento da eficiência de corrente.

Todos os esforços destinados para a redução no custo de produção do metal por meio do aumento da eficiência e diminuição de atividades laborais

sugerem melhorias contínuas no projeto e operação das cubas eletrolíticas, nas técnicas de montagem e introdução de novos materiais de revestimento [3].

Inserida neste contexto, a Alcoa Alumínio S/A unidade Poços de Caldas, MG vem desenvolvendo uma série de programas de parcerias integradas com a Universidade, no sentido de buscar melhorias e soluções nas áreas tecnológicas e de pesquisa. A vida útil das cubas eletrolíticas tem sido um dos objetos de estudo desta parceria.

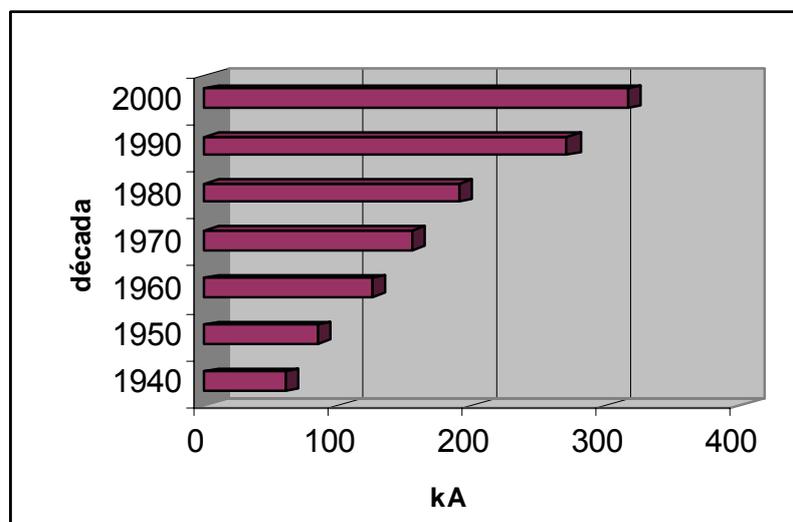


Figura 1.2 Média de amperagem (em kA) praticada nas indústrias de alumínio instaladas por década.

Vários são os fatores que influenciam a vida útil da cuba. Hale [4] sugere que o catodo contribui com 50% para a vida útil, enquanto que os procedimentos operacionais contribuem com os outros 50%. A parcela de contribuição sugerida para cada fator na determinação de vida útil da cuba é apresentada na Figura 1.3.

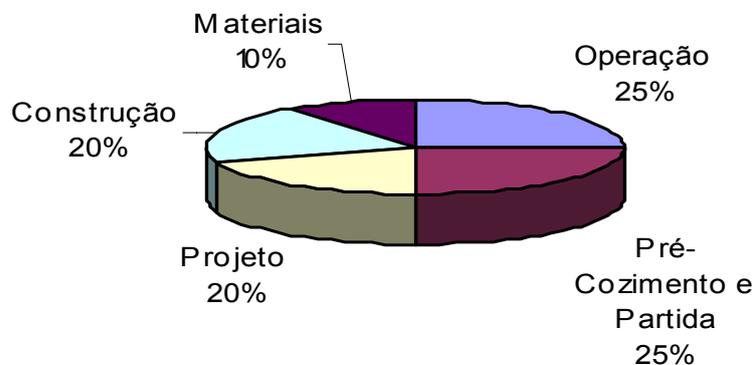


Figura 1.3 Fatores que afetam a vida útil da cuba, segundo Hale [4].

Pode-se fazer uma analogia entre a vida útil da cuba, representada por uma corrente, e seus fatores determinantes, representados pelos seus elos. A vida útil da cuba (expressa pela força de ruptura da corrente) é limitada pelo elo mais fraco (representado por um de seus fatores contribuintes); ou seja, pouco contribui um excelente projeto se o material utilizado não for adequado, ou se o pré-cozimento e operação não forem conduzidos de maneira adequada para garantir estabilidade da cuba. A recíproca também é verdadeira.

Devido a sua importância no custo de produção do alumínio, a vida útil das cubas será o principal tema abordado neste trabalho. Para isto, foi efetuada uma análise sistêmica dos principais mecanismos de falhas de catodo, por meio de um estudo de casos reais nas autópsias realizadas na unidade da Alcoa de Poços de Caldas, MG.

Em virtude do potencial de redução do consumo de energia e melhoria de desempenho operacional da cuba, foi também realizado um estudo específico dos blocos catódicos, comparando os principais indicadores de desempenho dos blocos grafitizados e os tradicionais semi-grafíticos (30%), bem como um estudo financeiro para justificar o investimento da compra dos blocos grafitizados.

Adicionalmente, foi efetuado um estudo da técnica de pré-cozimento do catodo e partida da cuba, visando otimizá-las e diminuir os danos causados por choque térmico sobre os blocos catódicos.

Finalmente, foram propostas mudanças no projeto de revestimento de catodo e operação das cubas eletrolíticas visando criar condições favoráveis para o aumento de vida útil média do catodo, dos atuais 1700 dias para valores próximos a 2500 dias. A Figura 1.4 apresenta o resumo do trabalho proposto.

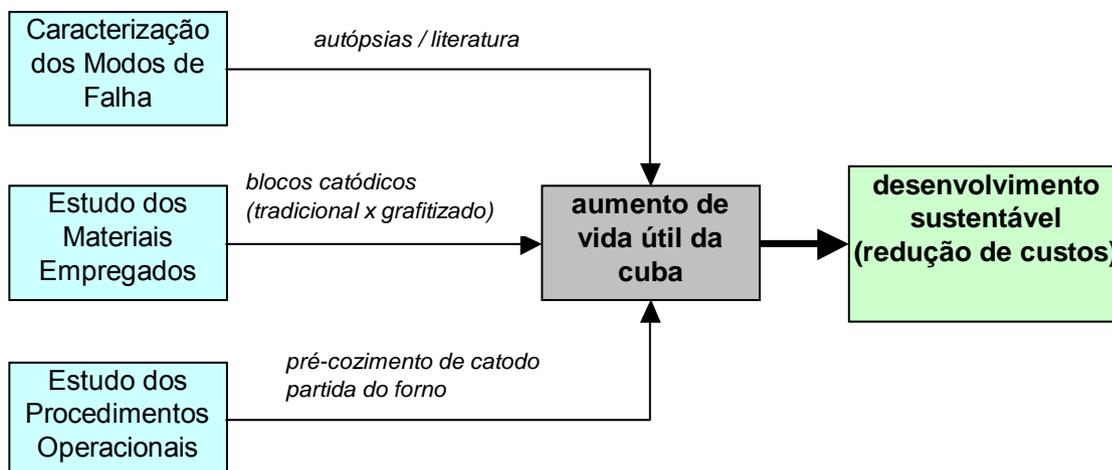


Figura 1.4 Planejamento esquemático do trabalho realizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Investigação do Catodo

O catodo das células eletrolíticas é exposto a condições severas como o desgaste físico por abrasão do alumínio e reações químicas que vão se acumulando durante sua operação até culminar em sua falha.

Segundo Sorlie e Øye [3], não há uma vida útil de catodo padrão a ser perseguida pelas indústrias de alumínio. Isto geralmente depende da habilidade e treinamento dos operadores de revestimento, o bom entendimento dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem no catodo durante a operação da cuba, do projeto e condição da carcaça, a construção do revestimento, a escolha de materiais e finalmente as práticas operacionais, sendo esta última um dos mais importantes aspectos para atingir vida útil satisfatória do catodo.

A Figura 2.1 ilustra os principais materiais existentes no interior do catodo (pólo negativo da cuba).

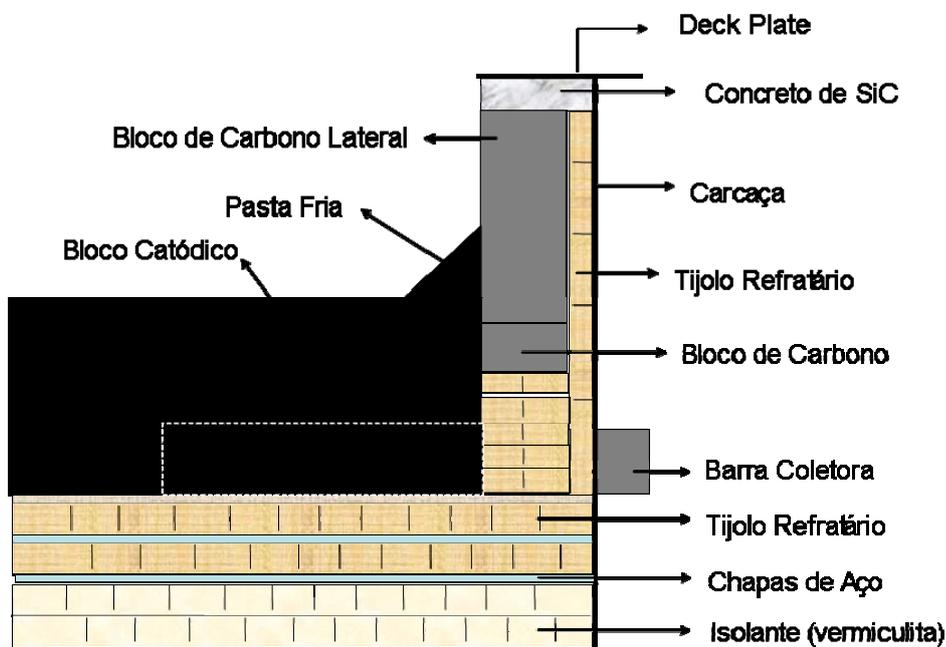


Figura 2.1 Exemplo dos materiais contidos no interior do catodo.

Geralmente o problema de falhas do catodo não é simples de ser solucionado, pois existem uma série de mecanismos de deteriorização no catodo que podem atuar de maneira conjunta e determinar a vida útil da cuba.

Segundo Sorlie e Øye [3], os sintomas mais comuns que sinalizam um potencial de falha do catodo são: alta concentração inicial de ferro no metal, má distribuição de corrente catódica e da temperatura de fundo do catodo, dificuldades operacionais e aumento da perda catódica¹ (CVD).

Para analisar as causas diretas das falhas de catodo é indispensável o uso de uma autópsia completa ou parcial no catodo. Esta ferramenta será discutida a seguir.

2.1.1 Autópsias

A autópsia da cuba é a maneira pela qual é possível investigar a seqüência de incidentes que antecederam o desligamento da cuba. A partir desta análise podem ser propostas soluções para aumentar a vida útil do catodo e torná-lo mais robusto.

McClung e Zerkle [5] desenvolveram uma rotina de autópsias separando-a por níveis de detalhamento, de forma a poder avaliar o tipo de falha do catodo. O objetivo é que dispondo destas informações seja possível aprimorar o projeto e, conseqüentemente, a vida útil das cubas.

Em algumas situações, a autópsia é realizada mediante o desligamento intencional de uma cuba com pouco tempo em serviço. Esta prática é recomendável, pois enquanto a cuba é desativada, novas cubas deste mesmo projeto estão sendo instaladas. A observação dos mecanismos de desgaste diante das condições operacionais permite minimizar os riscos de falhas prematuras por alguma fragilidade específica do projeto.

Sorlie e Øye [3] descrevem os procedimentos que envolvem a autópsia. Segundo os autores, o primeiro passo é coletar informações e dados históricos

¹ A perda catódica (CVD) é uma das perdas de contato da cuba; refere-se a perda elétrica na região que vai da superfície do bloco catódico até a saída da barra coletora.

relevantes da cuba. Estas informações incluem o tipo de material utilizado, a prática de montagem, a partida da cuba, os dados operacionais, eventos especiais, etc, que podem auxiliar nas investigações do motivo da falha.

A autópsia pode consistir desde a retirada de um material refratário para a análise, até a sua completa avaliação. A forma correta de se iniciar uma autópsia é através do resfriamento natural da cuba, ou seja, sem adicionar água para acelerar o resfriamento. A superfície a ser analisada deve estar a mais limpa possível.

Antes de remover o material de revestimento, as dimensões devem ser cuidadosamente medidas para detectar o erguimento de catodo (*heavings*²), trincas, deformações e expansões dos blocos e carcaça.

As trincas no catodo que ocorrem durante a operação são detectadas pela presença de carbeto de alumínio, que apresenta uma coloração amarelada ou então a presença de metal solidificado no interior da trinca.

O próximo passo recomendado é a remoção dos blocos catódicos, um a um, começando por aqueles que aparentemente estão mais intactos. Isto porque o primeiro bloco removido geralmente é destruído durante a escavação, não sendo possível desta forma avaliá-lo de forma satisfatória e coletar informações relevantes.

O processo de remoção de blocos catódicos geralmente é feito utilizando uma máquina escavadeira pneumática. Durante o processo de retirada dos blocos, é interessante registrar a condição do revestimento por meio de fotos e medições *in loco*.

O tempo de autópsia varia com o tamanho do catodo e do grau de detalhamento previsto para a autópsia.

Dada a importância desta técnica no aprimoramento de vida útil da cuba, as pessoas que participarem de autópsia devem ter experiência e deter conhecimento dos materiais. Além disso, sempre que possível, é interessante envolver fornecedores de materiais e os operadores de montagem da cuba

² O termo “Heaving” é usado para descrever o fenômeno de perda de cavidade da cuba através do erguimento dos blocos catódicos causado principalmente por reações do banho eletrolítico com os blocos catódicos ou refratários.

para despertar uma oportunidade no aprimoramento dos materiais utilizados e nas práticas operacionais.

A elaboração do relatório deverá conter informações do histórico da cuba, as observações coletadas na autópsia e a conclusão destacando as razões da falha. A lista de recomendações para evitar repetição do mesmo tipo de falha na cuba é o mais importante resultado da autópsia. Em algumas ocasiões, pode ser difícil apontar as causas que levaram a cuba a falhar, especialmente quando a cuba é muito antiga ou a deteriorização é muito extensa.

Sorlie, Hvistendahl e Øye [6] relatam os principais de mecanismos de falhas de catodo, com especial ênfase nas falhas prematuras no revestimento à base de carbono.

2.1.2 Principais Mecanismos de Falhas do Catodo

Esta seção destaca os principais mecanismos de falha do catodo, baseado em autópsias relatadas nos trabalhos publicados por Sorlie e Øye [3]. A Figura 2.2 será utilizada como referência para auxiliar na identificação dos principais materiais empregados na cuba.

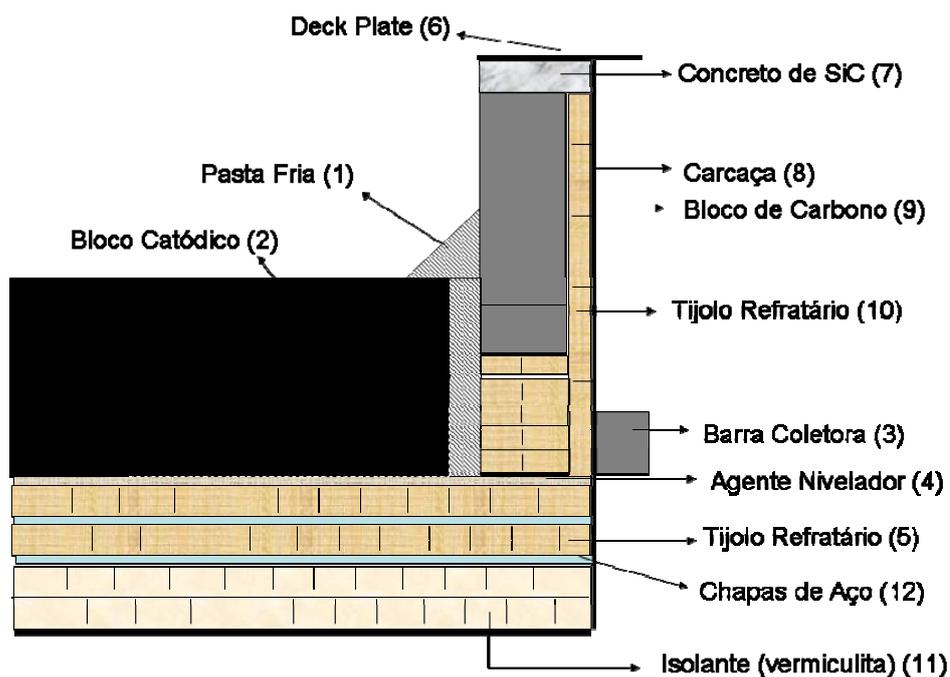


Figura 2.2 Materiais típicos empregados no revestimento de cubas eletrolíticas.

A) ESTRATIFICAÇÃO DE PASTA FRIA

A pasta fria (item 1, fig. 2.2) é basicamente um composto de coque ligado quimicamente ao alcatrão. Este material tem por finalidade preencher os vãos entre os blocos catódicos e o espaço existente na área periférica entre os blocos catódicos e laterais, e conseqüentemente prevenir a penetração rápida de metal ou banho para o interior do revestimento. Além disso, a pasta fria absorve parte da expansão térmica dos blocos catódicos durante o pré-cozimento.

Autópsias realizadas em cubas desligadas apontam a pasta fria como sendo um dos materiais mais vulneráveis ao ataque do banho eletrolítico e metal, podendo ocasionar falha prematura do catodo [9]. As causas destas falhas estão relacionadas a compactação inadequada, pré-cozimento ou operação da cuba, além das características da pasta, que podem gerar estratificação ou destacamento completo desta no catodo.

O mecanismo da estratificação é explicado pelas diferentes características da pasta localizada no topo, exposta a temperaturas superiores durante a etapa de pré-cozimento em relação as demais camadas compactadas logo abaixo. Este mecanismo também pode ocorrer durante a compactação da pasta [8] devido a má homogeneização do material gerando agregados com pouco ligante. As compactações subseqüentes não irão aderir as camadas previamente compactadas, levando ao destacamento do material durante a operação da cuba.

O aumento da resistividade elétrica em relação a pasta a verde é um indicador de que há estratificação da pasta fria. Um outro indicador empregado é a resistência mecânica da pasta compactada, que aumenta em função da densidade a verde.

Para minimizar ou diminuir os riscos de estratificação durante a compactação, é importante estar atento a granulometria da pasta (grãos grandes podem dificultar a boa compactação) e respeitar a temperatura de aplicação da pasta. O teste geralmente feito para certificar a boa compactação da pasta é o uso do penetrômetro, que associa a dificuldade de penetração da pasta com a densidade do material. A Figura 2.3 ilustra o mecanismo de estratificação seguido do destacamento de parte da pasta fria no catodo.

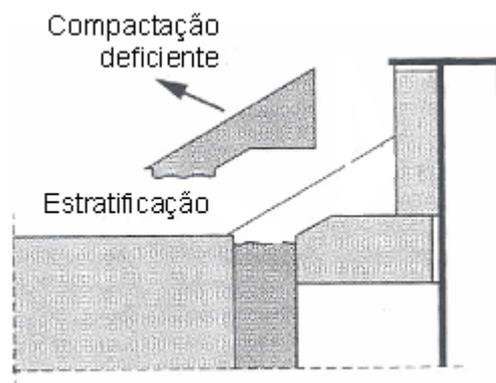


Figura 2.3 Mecanismo da estratificação e destacamento de parte da pasta fria.

B) AQUECIMENTO IRREGULAR E CHOQUE TÉRMICO

Os blocos catódicos disponíveis no mercado (item 2, fig.2.2) possuem algumas diferenças em termos de microestrutura, conformação e propriedades [7].

A percolação do banho eletrolítico no interior dos blocos catódicos é um processo normal quando a cuba é colocada em operação. Diante disso, os refratários logo abaixo dos blocos (item 5, fig.2.2) devem possuir características que favoreçam a absorção e reação com os vapores de fluoretos por meio da formação de um material mais denso, evitando ou retardando as percolações subseqüentes. Esta reação deve ocorrer de forma lenta logo após a partida da cuba. Desta forma, é de extrema importância evitar trincas ou aberturas no revestimento que possam resultar na penetração excessiva de banho e metal num curto intervalo de tempo.

O aparecimento de trincas ou aberturas no material de carbono geralmente é causado por choque térmico ou pela expansão térmica dos materiais durante o processo de aquecimento ou partida da cuba. Dependendo da abertura da trinca, a cuba pode sofrer uma falha instantânea ou então ter a trinca “selada” com o próprio banho eletrolítico. Em qualquer situação, a vida útil da cuba pode ser reduzida.

Uma forma de reduzir os danos por choque térmico é promover o pré-cozimento adequado do catodo antes de colocar a cuba em operação. Dentre os métodos de pré-cozimento disponíveis no mercado, o que propicia um melhor controle de temperatura no interior do catodo é aquele que utiliza a queima a gás. Os detalhes dos diferentes tipos de pré-cozimento serão apresentados no item 2.2.

C) RETRAÇÃO DA PASTA FRIA

A pasta fria normalmente sofre retração após solidificação, devido às reações de carbonização do ligante. A magnitude da retração dependerá da granulometria da pasta e em menor proporção da quantidade de ligante.

A retração excessiva da pasta pode levar a formação de trincas, geralmente na junção entre blocos catódicos onde este material é compactado. A expansão volumétrica dos blocos catódicos com o aumento de temperatura e absorção de vapores de sódio do banho eletrolítico pode compensar a retração da pasta fria a temperaturas elevadas. Quando a retração da pasta não é totalmente compensada, podem ocorrer aberturas para a penetração de metal para o interior do revestimento, comprometendo a vida útil da cuba.

Por este motivo, a retração linear da pasta fria deve ser baixa ($<0,2\%$) na faixa de temperatura entre $500-1000^{\circ}\text{C}$. Isto é particularmente crítico se a cuba é pré-aquecida com alumínio líquido. As juntas menores preenchidas com pasta fria são preferíveis para diminuir a possibilidade de desenvolver trincas ou aberturas por retração da pasta. A Figura 2.4 ilustra o impacto da retração da pasta no revestimento de cubas.

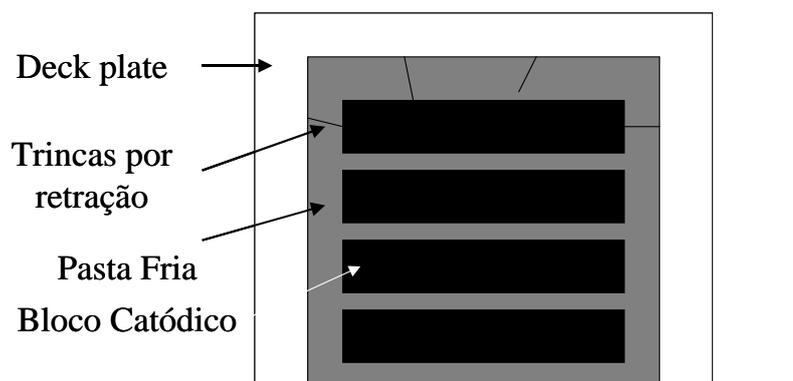


Figura 2.4 Trincas geradas por retração da pasta fria com o aumento da temperatura.

D) FALHAS INDUZIDAS PELAS BARRAS COLETORAS

As barras coletoras geralmente são conectadas aos blocos de fundo com um ferro fundido, ou uma pasta a base de carbono ou com uma cola/cimento carbonáceo. Além de prover a adesão destes dois materiais, a pasta carbonácea colocada entre a barra coletora e o bloco catódico tem por objetivo absorver parte da expansão volumétrica da barra coletora com o aumento de temperatura.

A interação entre o bloco catódico e a barra coletora durante o aumento de temperatura é complexa de ser descrita. Ainda não há na literatura trabalhos completos sobre o tema, embora haja algumas publicações envolvendo simulações simplificadas desta interação [17].

Devido a grande diferença em termos de expansão térmica do material em relação ao carbono ($\alpha_{\text{aço}} = 4 \times \alpha_{\text{bloco}}$), tensões termomecânicas podem ocorrer durante o aquecimento da cuba. Se a intensidade da tensão gerada ultrapassar a tensão de ruptura do bloco catódico, haverá a formação e propagação de trincas que, em casos extremos, pode resultar desde um aumento da resistência elétrica do bloco até a destruição deste material.

O resultado do balanço entre as forças envolvidas geralmente é a fratura “wing”, que pode em casos extremos se propagar ao longo de todo o bloco catódico. Nesta situação, a penetração de banho e metal é favorecida, aumentando a resistência elétrica do catodo (perda catódica) e comprometendo a vida útil da cuba por infiltração e contaminação do metal quando este atinge a região das barras coletoras. A Figura 2.5 ilustra a fratura “wing” decorrente da interação da barra coletora com o bloco catódico.

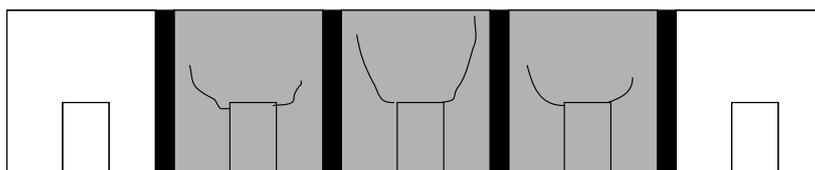


Figura 2.5 Trincas do tipo “wings” encontradas em autopsias de catodos [3].

Um outro aspecto importante a ser considerado na formação das trincas é o formato das barras coletoras. A barra coletora de geometria retangular é o pior caso possível, pois concentra toda a tensão em suas arestas. A melhor geometria seria obtida através da barra circular, mas esta solução é difícil de ser implementada comercialmente. Sorlie e Øye [3] classificam em termos qualitativos a geometria da barra coletora segundo sua probabilidade de formação de trincas. A Figura 2.6 apresenta esta classificação.

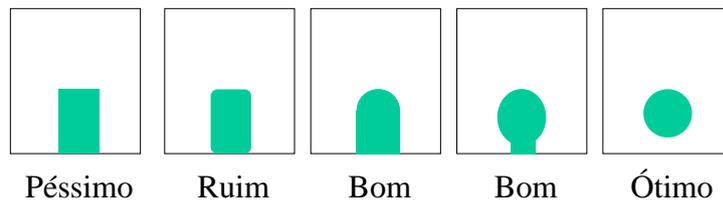


Figura 2.6 Geometrias da barra coletora. A forma circular é a melhor em termos de distribuição de tensões no bloco catódico, enquanto que a forma quadrada é a pior situação [3].

E) INTERAÇÕES ENTRE BLOCOS E A CARÇAÇA

As deformações geradas na carcaça durante o aquecimento do catodo podem induzir a falha prematura da cuba. Por este motivo, a carcaça exerce um papel importante na vida útil da cuba.

Pelo comprimento do bloco catódico e temperatura de operação a qual está sujeito, a expansão do carbono é maior do que a da carcaça. Sendo assim, alguns tipos de restrições ao movimento podem ocasionar trincas internas ou o erguimento os blocos catódicos. O projeto deve prever o espaço para absorver as expansões dos materiais com o aumento da temperatura, como por exemplo, a inclusão de juntas de expansão e materiais compressíveis.

Rolf e Peterson [11] estudaram a interação entre os materiais de revestimento e concluíram que os materiais compressíveis absorvem muito da

deformação térmica e da expansão proveniente da absorção de sódio nos blocos catódicos. Além disso, os autores também concluíram que as forças na direção longitudinal são mais relevantes do que na direção transversal, e que para diminuir o efeito do erguimento do bloco catódico as forças restritivas no nível do topo do bloco devem ser maiores do que na parte inferior. Além disso, as forças que causam o erguimento do bloco são reduzidas se o gradiente de temperatura e a concentração de sódio são diminuídos ao longo do revestimento. A influência do sódio será discutida em detalhes no item J desta seção.

Para o projeto da carcaça da cuba, três tipos de tensões devem ser considerados:

- Tensões devido à carga exercida pelo catodo, metal e banho eletrolítico. Esta carga aumenta durante toda a vida útil da cuba, devido à penetração de banho e metal no revestimento;
- Tensões por deformações nos materiais causadas pelo aumento de temperatura.
- Tensões causadas por alterações químicas dos materiais de revestimento.

A ação conjunta entre estas tensões afeta a carcaça da cuba, causando deformação plástica que pode ser agravada se esta não estiver bem sustentada por estruturas metálicas envolvendo a carcaça. Não é possível preservar a integridade do revestimento se durante a operação a carcaça não resistir às deformações induzidas pelos materiais durante a operação da cuba.

F) REUTILIZAÇÃO DE CARÇAÇAS

Durante a vida útil da cuba, a pressão exercida pelos materiais de revestimento bem como a temperatura acima da ambiente leva a uma deformação progressiva da carcaça. Entretanto, o dano maior na carcaça é causado quando o material de revestimento é retirado após o desligamento da cuba.

Um outro procedimento utilizado que pode trazer danos irreversíveis à carcaça é o resfriamento da cuba utilizando água logo após o seu desligamento. Este procedimento é aplicado para facilitar a remoção do revestimento usado da cuba. A água reage rapidamente com o sódio e carbeto, resultando na desintegração e quebra dos blocos catódicos. Esta operação na maior parte das vezes resulta na deformação permanente e danos para a carcaça.

Para retornar a mesma carcaça utilizada no revestimento anterior, geralmente é feito um reparo na estrutura, de forma a eliminar os danos e restabelecer as tolerâncias dimensionais.

A vida útil da cuba pode sofrer uma redução progressiva em função do número de revestimentos efetuando-se a mesma carcaça. Portanto, este número nunca deve ultrapassar um valor limite, determinado pela redução da expectativa de vida e também pelo aspecto econômico. Em poucos casos pode-se reutilizar a carcaça mais do que duas vezes [3].

G) TEMPERATURAS TRANSIENTES

Qualquer condição operacional que resulte em altos gradientes de temperatura pode comprometer o catodo. O procedimento inadequado de partida da cuba, como, por exemplo, um efeito anódico prolongado³ pode resultar numa temperatura excessivamente alta de operação da cuba. Os resultados deste descontrole não só afetam na emissão de gases, mas também podem ocasionar danos irreparáveis ao revestimento da cuba.

O aumento de temperatura causa expansão do revestimento de carbono, e esta deformação deve ser absorvida pelo isolamento na área periférica, através da compressão de outros materiais do revestimento ou pela carcaça.

³ O Efeito Anódico por definição é a condição operacional ocasionada pela falta de alumina para eletrólise no banho eletrolítico. Neste fenômeno, a resistência elétrica do banho aumenta e a cuba passa a operar com voltagens altas, podendo chegar a 30-50V. O efeito anódico é eliminado mediante adição de alumina no banho e redução da resistência do banho, quando então a voltagem é restabelecida para valores de operação da cuba.

Idealmente a carcaça e seu suporte devem absorver estas tensões de forma elástica. Se a carcaça é reutilizada, deformações permanentes poderão ocorrer, trazendo danos irreparáveis para a cuba.

Sorlie e Øye [3] relataram o caso de uma cuba que teve falha prematura com apenas nove dias de operação. Segundo os autores, um descontrole de temperatura nos três primeiros dias de operação da cuba foi a principal causa da falha. Na autópsia realizada nesta cuba, foi constatada a presença de aberturas entre os blocos catódicos e a área periférica da pasta fria ao longo da lateral da cuba, com um rápido acesso do metal em direção às barras coletoras.

H) PENETRAÇÃO DE METAL E BANHO ELETROLÍTICO NO REFRAATÁRIO

A penetração do metal no refratário é outra situação que pode resultar na falha da cuba. Este mecanismo geralmente ocorre no vão de blocos, região preenchida pela pasta fria.

Pequenas trincas geradas durante as etapas de pré-cozimento e partida de cuba ou até mesmo pelas próprias características termomecânicas da pasta fria, como a retração volumétrica a altas temperaturas, podem ser suficientes para que o metal penetre no interior da pasta fria e atinja a região das barras coletoras (item 3, fig.2.2). Quando isto ocorre, o aço da barra começa a dissolver no metal, contaminando-o com ferro e obrigando o desligamento da cuba.

O revestimento em carcaças velhas e deformadas também pode resultar na penetração de metal no interior do catodo. O deslocamento da carcaça em relação ao revestimento da cuba pode resultar na abertura de espaços vazios nas regiões entre blocos catódicos ou nas áreas periféricas preenchidas com pasta fria por onde o metal irá penetrar.

Um dos sintomas mais comuns resultantes da penetração de banho no interior do catodo é a formação dos sais cristalinos. Os sais cristalinos (salt lenses) ocorrem pela percolação de componentes do banho através da

estrutura porosa dos blocos catódicos e o crescimento preferencial de cristais nos poros mais largos em detrimento dos poros menores. As forças resultantes são direcionadas para cima, provocando o deslocamento dos materiais em relação a sua posição de origem. Este mecanismo pode resultar em trincas nos blocos catódicos e pasta fria e expor as barras coletoras ao ataque do alumínio.

Os sais cristalinos também poderão ocorrer dentro dos refratários (item 5, Figura 2.2), formando camadas de fase vítrea que atuarão como barreiras naturais de penetração do banho eletrolítico no interior do revestimento.

O carбето de alumínio também poderá ser formado através da reação entre o alumínio líquido e as partes inferiores dos blocos catódicos, ou através da reação entre o sódio, criolita e carbono no interior do bloco catódico. A reação que resulta na formação de carбето de alumínio está descrita abaixo.



Como prevenção, uma pequena camada de alumina é freqüentemente colocada entre os blocos de carbono e o material refratário para atuar como a primeira barreira contra a penetração de alumínio na região do refratário. Outra medida é a instalação de chapas metálicas entre as camadas isolantes para proteger estes materiais do contato com o vapor de sódio proveniente do banho eletrolítico.

Outros recursos podem ser utilizados para minimizar os riscos de penetração de banho e metal no interior do catodo, tais como: a escolha adequada dos materiais de revestimento, especialmente os blocos catódicos, pasta fria e lajotas refratárias, além de garantir que as etapas de pré-cozimento e partida de cuba sejam realizadas de maneira adequada, minimizando os danos causados por choque térmico ao adicionar o banho e metal na cuba.

A expansão térmica ou absorção de sódio pelos blocos catódicos podem ajudar favoravelmente a minimizar a penetração de banho e metal no interior do catodo. Entretanto, isto não é suficiente para garantir que a cuba não será afetada em sua vida operacional, uma vez que a trinca ou abertura tende a

aumentar lentamente em função da reação química do alumínio com os materiais de carbono e refratários.

O sódio presente no banho eletrolítico ainda pode provocar esfoliação dos blocos laterais de carbono, geralmente combinado com a oxidação pelo ar.

I) ISOLAMENTO EXCESSIVO NO CATODO

O modelamento térmico é uma ferramenta importante no projeto e construção do catodo, para que seja possível a formação de uma aresta⁴ estável sob condições de operação da cuba. Se o material isolante da cuba não for protegido do ataque de banho e metal, sua propriedade irá deteriorar-se.

A utilização de bons condutores térmicos no revestimento lateral da cuba permite a formação mais rápida e duradoura de aresta, uma vez que a troca de calor da cuba com o meio é favorecida. Os materiais normalmente empregados para este propósito são compostos de 100% grafite ($k= 20-45W/K.m$).

Outros materiais refratários a base de SiC ligados com Si_3N_4 , β -SiC e α -SiC também podem ser empregados. Estes materiais apresentam melhor resistência ao ataque por oxidação pelo ar e ataque corrosivo do metal e banho eletrolítico. Porém, por serem mais isolantes em relação aos materiais carbonáceos ($k= 18W/K.m$), a formação de aresta nos materiais a base de SiC é menos favorecida em comparação aos blocos 100% grafite.

Outro fator a ser considerado é a perda de calor pelas laterais da cuba. Materiais com maior condutividade térmica irão propiciar maior troca térmica com o meio, e conseqüentemente condições mais favoráveis para a formação de uma aresta estável.

⁴ O termo aresta corresponde ao banho eletrolítico no estado sólido que protege o revestimento lateral do contato direto com o banho ou metal líquido.

J) OXIDAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO

A deficiência na proteção dos blocos laterais de carbono contra a ação do ar pode favorecer o ataque do material por reação de oxidação. A Figura 2.7 ilustra o mecanismo de falha por oxidação pelo ar.

A oxidação nos blocos de carbono das laterais também pode ocorrer mediante a infiltração de ar através das barras coletoras, especialmente quando não há uma boa selagem neste local. A afinidade existente entre o carbono e o oxigênio deteriora os blocos laterais, podendo levar ao vazamento de metal e conseqüentemente comprometer a vida útil do catodo.

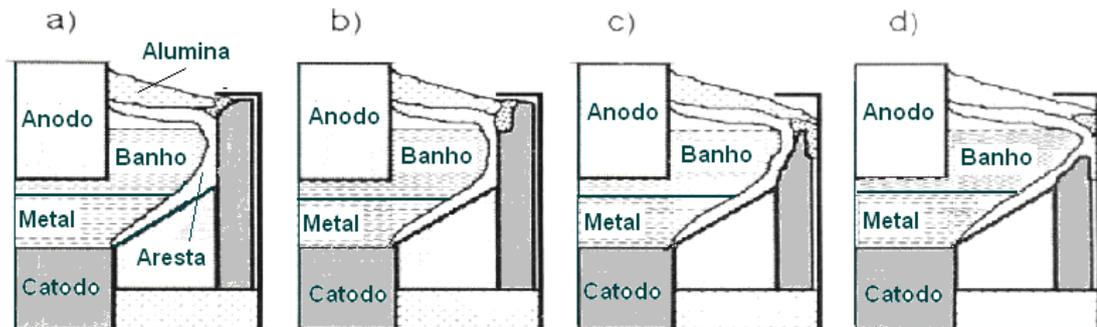


Figura 2.7 Deterioração progressiva das laterais da cuba devido a oxidação [3].

L) EROSÃO NAS LATERAIS

Embora o desgaste no fundo e na lateral possa em algumas ocasiões ser correlacionada com erosão, o termo correto é corrosão, uma vez que a maior parte do carbono é removido por reações eletroquímicas.

A corrosão causada pela formação de carbeto de alumínio (Al_4C_3) é um mecanismo comum de falha no revestimento lateral da cuba. A falha pode ocorrer na interface entre banho e metal e abaixo do nível da superfície do catodo. A progressão do mecanismo pode ser visto na Figura 2.8.

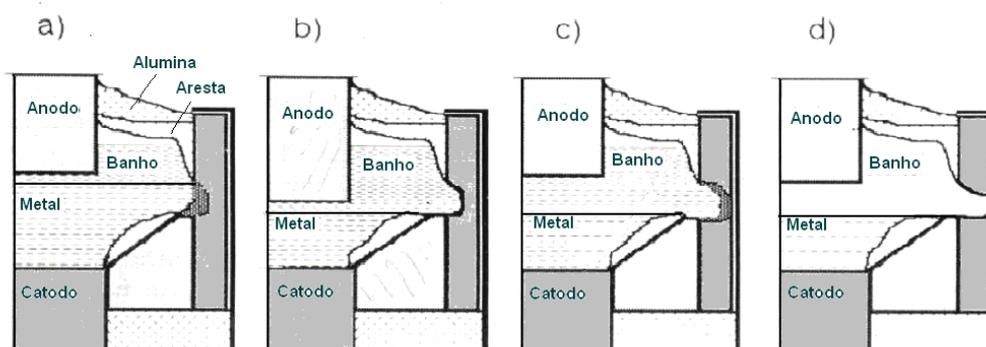


Figura 2.8 Deterioração das laterais da cuba devido a formação de Al_4C_3 [3]

O carbeto de alumínio é mais solúvel no banho do que o próprio metal, e qualquer carbeto formado dissolverá rapidamente se exposto ao banho eletrolítico.

A vida útil da cuba pode apresentar uma redução drástica com o aumento da ocorrência de efeito anódico, fenômeno ocasionado pela falta de alumina no banho e que eleva a voltagem da cuba para valores superiores a 30-50V. A operação da cuba em voltagens elevadas dissolve a aresta (banho solidificado) que protege o revestimento lateral do contato direto com o banho e metal, deixando-o mais vulnerável ao ataque corrosivo dos líquidos.

M) EROSIÃO NO FUNDO

Durante a operação da cuba, a superfície dos blocos catódicos sofre um desgaste natural devido ao contato direto com o metal. Geralmente a taxa de dissolução é menor do que 1cm/ano, dependendo do tipo de material do bloco catódico, quantidade de metal e da compensação magnética da cuba.

Algumas perturbações inerentes ao processo, como a retirada de metal da cuba, podem aumentar o desgaste local. Há na literatura estudos sugerindo um maior desgaste dos blocos na região onde a retirada de metal é realizada [12-13]. Este procedimento causa um distúrbio temporário no local onde o metal está sendo succionado, fazendo com que o banho se misture no metal e atinja

a superfície do catodo, dissolvendo o Al_4C_3 proveniente da reação entre o alumínio e o carbono do bloco catódico.

Um outro mecanismo semelhante de desgaste na cuba pode estar associado ao fato de operá-las com uma quantidade mínima de metal. Devido à ação do campo magnético, o metal tenderá a apresentar um movimento no interior do catodo de característica curva, com um alto nível de metal na parte central e com pouco metal perto da região das cabeceiras. Se a quantidade de metal armazenada no interior da cuba for diminuída, um dos efeitos imediatos é o desgaste maior dos blocos de fundo especialmente na região das cabeceiras, fato explicado pelo aumento da dissolução do Al_4C_3 causado pelo aumento da agitação e velocidade de transporte do banho eletrolítico sobre as camadas mais estreitas de metal em direção às cabeceiras.

Para minimizar os riscos de danos causados pela corrosão, novamente é importante operar a cuba com uma aresta estável e a quantidade de metal ajustada para proteger o bloco catódico. Além disso, a compensação magnética também deve ser levada em consideração para diminuir a agitação do metal no interior da cuba. A presença de lama⁵ ou alumina não dissolvida no fundo pode agravar o desgaste do bloco pelo mecanismo de abrasão.

N) FORMAÇÃO DE BURACOS NA CUBA

A corrosão localizada pode gerar um desgaste excessivo no bloco e levar a cuba a uma falha prematura. As trincas ou as aberturas na pasta fria são exemplos onde os buracos podem ser formados.

Os buracos também podem ser formados pelo aumento de densidade de corrente numa área específica da cuba, resultando num incremento da taxa de corrosão que pode ocasionar um dano irreversível ao catodo.

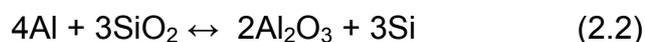
A formação de crosta (banho e alumina solidificada) entre a coluna de metal e o bloco catódico causa um desnivelamento na passagem de corrente

⁵ O termo “lama” refere-se a um composto de alumina e banho eletrolítico não dissolvido no banho e que se acumula no fundo do catodo, sobre os blocos catódicos.

elétrica da cuba, gerando um desgaste maior nos locais onde não há este material.

O) REAÇÕES ALUMINO-TÉRMICAS

Materiais de revestimento que contém mais do que 50% de SiO₂ em sua composição podem sofrer redução ao entrar em contato com o metal líquido, através da reação química abaixo:



Em materiais densos, esta reação ocorre lentamente e de caráter menos destrutivo se comparada com refratários de alta porosidade. Esta reação é ainda favorecida sob altas temperaturas e a presença de fluoretos.

Por serem mais vulneráveis ao ataque de criolita, os materiais isolantes devem ser protegidos do contato direto com o metal e o banho eletrolítico. Por este motivo, a escolha de um isolante com densidade ligeiramente maior pode aumentar a resistência do material à reação e penetração de criolita e metal [14].

Entretanto, a melhor alternativa neste caso é projetar um catodo de tal forma que os materiais isolantes fiquem protegidos do contato com o metal ou banho eletrolítico. Isto pode ser feito utilizando barreiras metálicas em forma de chapas de aço e refratários densos com alto teor de SiO₂.

P) DESLIGAMENTOS TEMPORÁRIOS E REPARTIDA DE CUBAS

As interrupções temporárias de carga podem trazer danos irreversíveis para a vida útil da cuba [15]. Tais interrupções podem ocorrer em virtude do racionamento de energia, razões econômicas ou estratégias comerciais [16-

17]. A cuba repartida também irá trazer consigo algum dano no revestimento, que, em geral, significará uma redução na vida útil da cuba.

Welch e Grjohem [16] relataram uma perda de vida útil de 400 a 580 dias das cubas repartidas em relação às cubas que não sofreram tal processo. De acordo com Rao [17], a vida útil das cubas foi reduzida em 17 meses e a média da perda catódica (CVD) aumentou de 11 pra 16mV quando o número de repartidas aumentou de um para dois, para uma dada linha de cubas. A redução da vida útil da cuba é provavelmente devido à formação de trincas e aberturas durante o resfriamento e o deslocamento dos materiais de revestimento.

Sorlie e Øye [3] comentam que para cada repartida, a eficiência de corrente da cuba é diminuída de 1 a 2%.

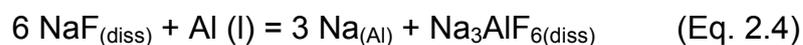
Os desligamentos e repartidas sempre estarão associados à formação de trincas sobre os blocos catódicos. Por apresentar um coeficiente de expansão térmica consideravelmente maior do que o carbono, a presença de alumínio no interior do bloco catódico pode gerar tensões suficientes para aumentar a trinca presente no interior do bloco, que em casos extremos pode resultar no desligamento prematuro da cuba. Outro mecanismo de degradação do bloco refere-se à corrosão química do carbono em contato com o metal fundido, originando o carbetto de alumínio.

Schmidt-Hatting et al. [18] investigaram o comportamento de cubas operando sob carga reduzida. Para reduzir a quantidade de perda de calor da cuba, o número de trocas de anodo foi reduzido, assim como a quantidade de metal na cuba. Além disso, a quantidade de alumina utilizada para a selagem lateral foi aumentada, e o número de alimentações reduzido.

Obviamente existe um limite técnico-econômico para manter as cubas operando com carga reduzida. Isto deve ser levado em consideração para uma eventual decisão de desligamento completo da sala de cubas.

Q) REAÇÕES QUÍMICAS

Os blocos catódicos apresentam diferenças em relação a resistência à passagem de sódio por sua microestrutura. Uma regra geral é que quanto mais grafitizado o material (estrutura com uma microestrutura mais organizada), menor é a penetração de sódio [3]. Durante a operação de uma cuba várias transformações ocorrem nos blocos de carbono, tais como a intercalação e absorção de sódio produzido eletroliticamente na interface banho – metal (equações 2.3 a 2.5).



Conforme descrito por Sørli, Hvistendahl e Øye [6], a intercalação é um processo onde átomos ou moléculas se movem livremente no retículo do carbono até ocuparem posições fixas entre os planos basais grafiticos.

De acordo com Brilloit e outros [7], o sódio metálico é a primeira espécie penetrante e um importante redutor da tensão interfacial entre carbono, eletrólito e metal. A difusão do sódio ocorre não apenas ao longo da fase ligante do bloco catódico (de forma acelerada), mas também através dos agregados de antracita ou grafite (de maneira mais lenta) [3].

Após a redução da molhabilidade do carbono, causada pela intercalação de Na [3], [36], a impregnação pelo banho se dá através da porosidade formada pela perda do ligante durante as etapas de cozimento e pré-aquecimento do bloco catódico. Diferentemente do mecanismo de difusão do sódio elementar, o eletrólito penetra apenas pelos poros, por capilaridade, e não interage com os agregados.

Conforme descrito por Bonadia e Pandolfelli [37], a infiltração ao longo dos blocos de fundo ocorre até que a temperatura solidus (ou temperatura do eutético) do líquido penetrante seja atingida, a qual se situa em torno de 850°C

a 890°C. Com o auxílio de ferramentas computacionais e modelamentos matemáticos, a isoterma de congelamento da fase líquida pode ser projetada para se localizar na região dos materiais refratários, evitando a solidificação do banho no interior dos blocos de carbono, o que poderia gerar trincas, e ao mesmo tempo impedindo que os materiais isolantes sejam atingidos pelo líquido corrosivo. Nota-se, portanto, que o refratário tem a importante missão manter ou melhorar as suas propriedades (e.g. reduzir a sua permeabilidade) durante o tempo de operação da cuba de alumínio a fim de que possa funcionar como barreira para os componentes do banho eletrolítico.

Ao contrário do que ocorre com o banho, a penetração de alumínio metálico se dá apenas através de trincas e vãos de maior abertura formados pelos mecanismos descritos na seção H, e não pela porosidade dos blocos de fundo e pasta de preenchimento [37].

A intercalação do sódio e infiltração do eletrólito acontecem a partir da interface do banho com o revestimento catódico em direção ao fundo. Lossius e Øye [36] destacam a necessidade de um intervalo de tempo de 100 dias para que os compostos observados no topo dos blocos de carbono sejam também encontrados na sua parte inferior, isto é, na região de contato com o refratário denso.

Assim sendo, pode-se perceber que o material refratário é atacado, de maneira genérica, por um banho básico, ou seja, uma mistura de criolita e fluoreto de sódio, diferente do eletrólito ácido encontrado acima do catodo (com excesso de AlF_3).

A absorção de sódio apresenta uma influência direta em alguns mecanismos de desgaste como o descolamento de parte da superfície do bloco, principalmente para blocos catódicos de antracita, ou trincas nos blocos de carbono laterais. O sódio induz tensões no interior do bloco catódico que se tornam maiores quando a temperatura do banho criolítico é menor que a temperatura normal de operação da cuba (950°C).

Por este motivo, se houver necessidade de interrupção da operação da cuba durante a partida ou nos primeiros dias de operação, seja qual for o motivo, poderá ocorrer uma fratura catastrófica durante a etapa de resfriamento

do catodo. O mecanismo é descrito por Sorlie e Øye [3] como sendo o resultado da “perda” de elasticidade do bloco catódico em absorver as tensões provocadas pela penetração de sódio no catodo.

Segundo descrito por Sorlie & Øye [3], o descolamento afeta apenas a parte superior dos blocos catódicos, variando de 20-40mm abaixo da superfície dos blocos. Entretanto, o defeito criado na superfície pode ocasionar posteriormente a formação de vazios [38] e acelerar o processo de penetração de metal, até culminar na perda de vida útil da cuba.

Em relação aos blocos laterais, a presença de sódio pode ocasionar descolamento e esfoliação, principalmente nos blocos amorfos, que, combinados com outros mecanismos de desgaste, e.g. ataque por oxidação, pode resultar na destruição dos blocos laterais.

U) REPAROS DE CUBAS

A decisão de reparar ou não uma cuba também necessita de uma avaliação técnico-econômica. A extensão do dano e a vida útil da cuba são parâmetros importantes para serem avaliados.

Os critérios normalmente utilizados são:

- Vida útil da cuba;
- Contaminação de ferro no metal;
- Perda Elétrica Catódica;
- Cavidade real do catodo;
- Número de Ocorrências como vazamentos de banho/metalo, número de reparos da cuba, eficiência de corrente, etc.

Algumas plantas utilizam um sistema de ranking de cubas críticas para decidir, baseado em uma série de parâmetros operacionais e pelo histórico de ocorrência, qual a cuba irá ser desligada.

O número de cubas desligadas depende da vida útil de cada projeto de revestimento. Através da utilização de ferramentas estatísticas, como por exemplo a distribuição de Weibull, é possível determinar o número de cubas que irão falhar num determinado período, bem como apontar a média de vida útil esperada por projeto.

A Alcoa Poços atualmente dispõe destas duas ferramentas, ranking de cubas e distribuição do modelo de Weibull, para auxiliar na decisão de desligamento de cuba e determinar o número de cubas a serem revestidas anualmente. Este planejamento é essencial para otimizar os custos e definir estratégias para atender a demanda da sala de cubas.

2.2 Seleção dos Blocos Catódicos

Para atingir o aumento de vida útil da cuba, operá-la de forma estável e evitar deteriorização catastrófica do catodo é imprescindível utilizar materiais com propriedades adequadas. Em virtude de sua importância no revestimento de cubas, o estudo dos blocos catódicos será enfatizado nesta seção.

Como observado anteriormente, vários mecanismos de falha ocorrem no bloco catódico. As trincas provenientes de gradientes ou tensões térmicas afetam diretamente o bloco catódico. A grande variedade de opções destes blocos com diferentes composições e propriedades intrínsecas pode auxiliar no entendimento dos principais mecanismos de falha que incidem nestes materiais, bem como ajudar na proposta de mudanças no sentido de diminuir os mecanismos de falha e conseqüentemente aumentar a vida útil das cubas.

2.2.1 Tipos de Blocos Catódicos

Os blocos catódicos são tradicionalmente fabricados em carbono amorfo, semi-grafíticos ou grafitizados. O ligante utilizado é o piche. As matérias primas são calcinadas em fornos a gás (GCA) ou elétricos (ECA) e posteriormente extrudados. Os três tipos de blocos catódicos disponíveis no mercado podem ser classificados em [3]:

- **Grafitizado:** fabricados a partir de coque de petróleo, onde todo o bloco (agregado e ligante) é constituído de materiais grafitizáveis que sofreram uma calcinação a temperatura típica de 3000°C, resultando num material grafítico. Geralmente, as propriedades termo-elétricas deste bloco suportam altas amperagens. Entretanto, possui baixa resistência a erosão.

- **Semi-grafítico:** somente o agregado é grafitizado; sendo o bloco tratado termicamente a uma temperatura típica de 1200°C. Possuem propriedades térmicas e elétricas inferiores aos dos blocos grafitizados, mas superior ao apresentado pelo material amorfo.

• **Amorfo:** nenhuma ou parte do material é grafitizado. Possui uma microestrutura não ordenada, o que confere baixo desempenho em termos de condutividade térmica e elétrica. O bloco é tratado termicamente a 1200°C. Durante a operação da cuba, pode sofrer algum tipo de grafitização catalisada pela presença de sódio [27].

Os blocos semi-grafíticos (20-30%) são tradicionalmente os mais utilizados na indústria do alumínio. Entretanto, é cada vez maior o número de indústrias convertendo os blocos para grafitizados ou grafíticos para reduzir a perda catódica, o consumo de energia e propiciar condições para o aumento de amperagem [28].

2.2.2 Comparação entre os Tipos de Blocos Catódicos

A diferença da microestrutura e o número de fases presentes nos blocos catódicos faz com que suas propriedades sejam diferenciadas. A tabela 2.1 apresenta uma comparação qualitativa realizada por Fourcault e Samanos [29].

Tabela 2.1 Comparação qualitativa das propriedades dos principais tipos de blocos catódicos existentes no mercado [29]

Propriedades	Amorfo	Semi-grafítico	Grafitizado
Preço (referência)	1	1,5 a 1,8	2 a 3
Resistência à abrasão	excelente	bom	ruim
Resistência ao choque térmico	aceitável	muito bom	excelente
Condutividade Térmica	moderado	alto	muito alto
Resistência Elétrica			
- Temperatura ambiente	alto	baixo	muito baixo
- Temperatura da cuba	médio	muito baixo	muito baixo
Resistência à compressão	alto	adequado	baixo
Absorção de sódio	adequada	baixo	muito baixo

A tabela 2.2 apresenta os valores típicos das propriedades medidas em diferentes tipos de blocos catódicos [3].

Os blocos grafitizados e semi-grafíticos com alto teor de grafite vem sendo amplamente utilizados pelas fábricas de alumínio por apresentarem menor resistência a passagem de corrente elétrica, o que significa menor valor de perda catódica (CVD) e consumo de energia [28].

Tabela 2.2 Influência do % de grafite nas propriedades dos blocos catódicos [3].

Tipo de Bloco Catódico	Amorfo			Semi-grafítico	Grafitizado
Matéria prima:					
Antracita	100%	70-80%	50%	-	-
Grafite	-	30-20%	50%	100%	-
coque	-	-	-	-	100%
Densidade real g/cm ³	1,84-1,88	1,85-1,93	1,90-1,95	2,00-2,16	2,18-2,20
Densidade aparente g/cm ³	1,52-1,58	1,53-1,60	1,57-1,61	1,60-1,66	1,57-1,68
Porosidade total %	10-19	10-19	17-21	20-24	24-28
Porosidade superficial %	13-16	5-16	16-17	18-20	20-24
Resistência a compressão, MPa	18-33	18-32	19-33	19-34	18-27
Resistência a flexão, MPa	6-8	6-10	7-10	8-10	6-12
Resistência Elétrica, $\mu\Omega.m$	36-55	29-44	25-34	10-24	10-10
Coef. Expansão linear, m/K.m	2,2-2,6	2,2-2,6	2,2-2,6	1,9-2,6	1,8-3,6
Condutividade Térmica, W/K.m	6-14	8-10	12-27	20-45	100-140
% sódio	4-6	3-6	2-4	0,5-1,3	0,1-0,6
% Expansão de sódio	0,5-1,3	0,3-1,0	0,2-0,7	0,1-0,4	< 0,1-0,8
Resistência choque térmico	1	1,5	2,5	3,5	25
Índice de abrasão (relativo a 100% amorfo)	1	2	4	50	200

Os blocos grafitizados e grafíticos também apresentam maiores condutividades térmicas e elétricas em relação aos blocos amorfos e semi-grafíticos, aumentando a resistência ao choque térmico.

Além disso, já se encontra disponível no mercado blocos grafitizados com maior resistência à abrasão. Isto é obtido pela impregnação em autoclave dos poros do bloco calcinado utilizando piche. Após novo aquecimento, os blocos catódicos aumentam a densidade e melhoram a condutividade elétrica, térmica, a resistência à abrasão e apresentam menor coeficiente de expansão térmica [30].

Toda e Wakasa [31] estudaram as diferentes quantidades de quinolina solúvel no piche utilizado na produção do coque e seu efeito na resistência de

abrasão dos blocos grafitizados. Segundo os autores, a produção de coque com tamanhos reduzidos de cristais, obtido através do aumento da quantidade de quinolina solúvel (QI) no piche, diminui o volume de abrasão do bloco cerca de 35%, sem, no entanto, causar efeitos adversos nas outras propriedades.

Como pode ser observado, existem vários trabalhos sendo conduzidos no sentido de aprimorar a resistência a abrasão dos blocos grafitizados. A vantagem econômica do bloco grafitizado reside no menor consumo de energia e na possibilidade de aumentar de produção de metal através do aumento de amperagem, compensando desta forma a eventual perda de vida útil pelo aumento de desgaste do bloco [32-33].

Por apresentar melhor condutividade térmica, este bloco ainda permite que as isoterms críticas⁶, responsáveis pela formação de trincas internas nos blocos, sejam deslocadas para regiões fora do bloco catódico.

2.3 Técnicas de Pré-Cozimento

Como visto em diversos mecanismos de falha de catodos, a etapa de pré-cozimento é fundamental para a vida útil da cuba, uma vez que diminui os gradientes térmicos que podem resultar em trincas no catodo.

A técnica perfeita de pré-aquecimento é aquela em que o catodo sofre um aumento gradual de temperatura até atingir valores próximos da operação da cuba sem gerar gradiente de temperatura que possa comprometer os materiais de revestimento [3].

O choque térmico ou o movimento dos materiais de revestimento causado pelo pré-cozimento inadequado pode resultar na formação de trincas ou aberturas na região entre os blocos catódicos e na área periférica preenchida

⁶ As isoterms críticas estão associadas ao perfil de temperatura no interior do bloco catódico sujeito a formação de trincas por choque térmico. A temperatura das isoterms críticas é substancialmente inferior a temperatura da superfície do bloco, o que gera um gradiente térmico e conseqüentemente uma tensão no interior do bloco, podendo levar a fratura do material.

com pasta fria. Estas regiões tornam-se vulneráveis à penetração de banho e metal, podendo causar danos irreversíveis para a vida útil da cuba.

Os principais objetivos do pré-cozimento do catodo podem ser listados abaixo:

- Promover uma transição suave entre a partida e operação da cuba e conseqüentemente diminuir os riscos de uma falha prematura devido ao choque térmico nos materiais de revestimento;
- Evitar a pirólise e rápida saída dos gases provenientes da pasta fria;
- Evitar congelamento do banho eletrolítico na superfície do anodo, evitando desta forma que a cuba opere com alta resistência a passagem de corrente;
- Reduzir as tensões provenientes da expansão volumétrica dos blocos catódicos;
- Promover a cura dos materiais refratários

Diversas são as técnicas que podem ser utilizadas para pré-aquecer o catodo. As mais comuns podem ser divididas em duas diferentes categorias, conforme apresentado na tabela 2.3. A escolha depende basicamente do tamanho e do tipo da cuba.

Tabela 2.3 Técnicas de pré-cozimento de catodos

Métodos de Pré-Cozimento	Tipo
Resistência Elétrica	Resistor de cama de coque Alumínio Líquido Elementos resistores Anodo
Térmico	Queimadores de óleo Queimadores de gás

O pré-cozimento utilizando queimadores de óleo é a técnica aplicada atualmente na planta de Alcoa Poços de Caldas. Comparado com as demais, o pré-cozimento térmico é a que resulta numa melhor distribuição de temperatura nos blocos catódicos. Este método ainda minimiza o surgimento de gradientes

térmicos na superfície e interior dos blocos catódicos, diminuindo os riscos de trincas por choque térmico.

Por outro lado, o pré-cozimento térmico tem como desvantagem o potencial risco de oxidação dos materiais de carbono no interior do catodo e a partida da cuba com voltagem elevada devido à temperatura relativamente baixa na superfície do catodo. Para proteger os blocos catódicos e pasta fria da oxidação do ar, geralmente a superfície do catodo é protegida com papel refratário, uma fina camada de banho eletrolítico sólido e uma fina camada de chapa metálica [19].

O pré-cozimento via resistência térmica é apresentado como uma forma mais conveniente de pré-aquecimento de cubas [3,20], visto que geralmente necessita de menos tempo de operação em relação ao método de pré-cozimento térmico. Além disso, apresenta menores valores de voltagem durante a partida da cuba [21].

Entretanto, o aquecimento via resistência não possibilita o controle da taxa de aquecimento e a distribuição de temperatura no interior do catodo. Para que a corrente seja distribuída uniformemente na área do anodo, é fundamental que a superfície deste esteja bem nivelada. Esta limitação faz com que este método seja mais comumente utilizado em plantas com tecnologia mais avançada (prebaked⁷), sendo dificilmente empregada em plantas mais antigas (Soderberg⁸), onde o anodo não apresenta uma superfície nivelada.

O esquema ilustrativo dos dois métodos mais comumente utilizados na indústria do alumínio pode ser visto na Figura 2.9.

Letizia e Bizzarri [22] descreveram as principais vantagens e desvantagens dos métodos mais comuns de pré-cozimento de catodo. A tabela 2.4 apresenta o resultado deste estudo. O primeiro método descrito na tabela consiste na colocação de metal líquido no interior da cuba e posicionamento do anodo de forma a promover o maior contato possível com o metal. Só então a corrente elétrica é inserida na cuba. Este método não vem sendo aplicado

⁷ Tecnologia Prebaked: cubas com anodos pré-cozidos, com alto desempenho operacional e menores índices de poluentes.

⁸ Tecnologia Soderberg: o anodo é cozido durante a operação da cuba. Apresenta menor valor de eficiência de corrente e maiores índices de poluição atmosférica se comparado com a tecnologia Prebaked.

pelas indústrias devido ao choque térmico inicial e o conseqüente dano permanente no catodo e na região da pasta fria.

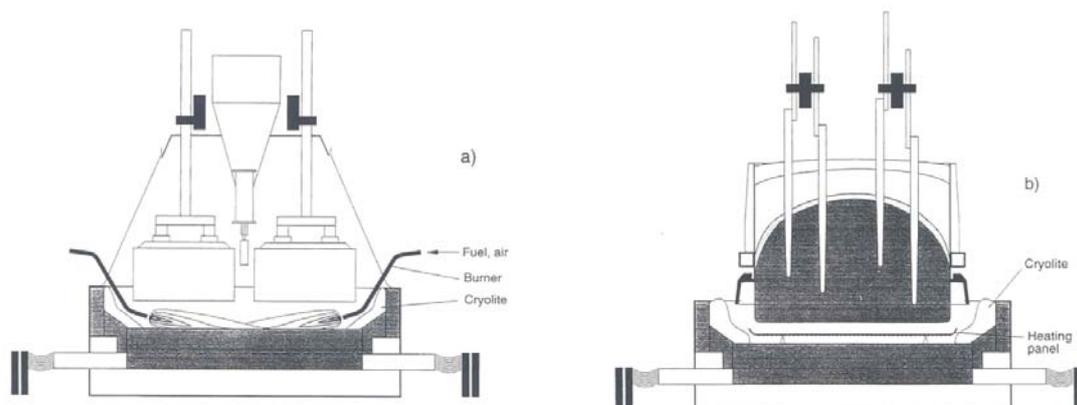


Figura 2.9: Técnicas de Pré-Cozimento de Catodo (a) térmico, exemplificado numa cuba prebaked (b) resistência, exemplificado numa cuba Soderberg.

Tabela 2.4 Vantagens e desvantagens dos métodos de pré-cozimento [22]

Método	Vantagens	Desvantagens
<i>Metal</i>	Distribuição uniforme das isothermas; Baixo gradiente de temperatura no catodo; Pouca oxidação do carbono.	Inicialmente, aumento rápido da temperatura da superfície do catodo e da pasta fria.
<i>Resistência</i>	Tempo reduzido de pré-cozimento	Rápido e localizado aumento da temperatura da superfície; Distribuição não uniforme na superfície e interior do catodo; Alto gradiente térmico durante o pré-cozimento.
<i>Térmico</i>	Fácil de programar; Baixas diferenças de temperatura no catodo.	Operação é mais difícil se comparada com o pré-cozimento por resistor; Alta voltagem de partida da cuba; Exige maior tempo de pré-cozimento; Oxidação do carbono.

As etapas de pré-cozimento e a partida de cuba podem ser consideradas de particular importância para atingir uma vida útil satisfatória. Tal fato pode ser medido logo na partida da cuba. Geralmente, os blocos catódicos com baixa temperatura na região das cabeceiras tendem a apresentar problemas

logo após a partida da cuba, principalmente no controle de voltagem. Este controle é favorecido na ocasião em que o catodo é uniformemente aquecido.

A tabela 2.5 apresenta a lista de critérios para avaliar as técnicas de pré-cozimento sugeridas por Kvande [23].

Recentes estudos relatam a importância de aumentar a temperatura final de pré-cozimento a valores próximos de operação da cuba para obter um melhor controle operacional da cuba [24].

Tabela 2.5: Critérios para avaliação das técnicas de pré-cozimento [23]

Critérios	Caso ideal
Temperatura média final da superfície do catodo	Mais próximo possível da temperatura do banho (970-1000°C)
Distribuição de Temperatura média final da superfície do catodo (coeficiente de variação)	< 10%
Taxa de pré-cozimento	Entre 5°C/h e 50°C/h (valor típico = 20°C/h)
Desvio padrão da distribuição de corrente do anodo	< 10%
Desvio padrão da distribuição de corrente do catodo	< 10%

Apesar do retorno imediato em relação a produção de metal, menores ciclos de pré-cozimento oferecem maior risco de dano por choque térmico no catodo, podendo comprometer a vida útil e operação da cuba eletrolítica. Por este motivo, os ciclos de pré-cozimento devem ser dimensionados para propiciar um aquecimento uniforme no interior dos blocos catódicos e áreas periféricas, de forma a minimizar os gradientes térmicos no interior dos blocos catódicos através de maiores tempos de pré-cozimento.

Muitos autores acreditam que o pré-cozimento é um fator importante para a determinação da vida útil da cuba eletrolítica. Entretanto, não foi encontrado nenhum trabalho publicado que associe a vida útil da cuba com os principais métodos de pré-cozimento (térmico e por resistência).

Em uma das fábricas russas, Kvande [23] cita o ciclo de pré-cozimento com metal líquido que resultou em uma vida útil de cubas de 25-29 meses.

Utilizando o pré-cozimento térmico (gás natural), as cubas apresentaram uma vida útil de 34-39 meses.

A etapa posterior ao pré-cozimento, a partida de cuba, se não conduzida de forma apropriada, pode ocasionar danos irreparáveis no revestimento da cuba e conseqüentemente comprometer a vida útil do catodo. Por este motivo, esta etapa será discutida em detalhes no próximo item.

2.4 Técnicas de Partida de Cuba Nova

Assim como no pré-cozimento, a partida de cuba pode influenciar o resultado de vida útil do catodo. O termo partida de cuba é usado para descrever a adição de banho eletrolítico e o início de passagem de corrente, dando início ao processo de eletrólise. Os principais objetivos a serem alcançados na partida de cuba são:

- Estabilizar a cuba de forma a alcançar a produção regular de metal o mais rápido possível;
- Efetuar uma transição entre o final do pré-cozimento e operação normal da cuba de forma controlada, propiciando longo tempo de produção e vida útil;
- Evitar temperaturas excessivamente altas ou baixas que podem eventualmente danificar o catodo;
- Impregnar com banho qualquer trinca ou abertura que tenha sido formada durante o pré-cozimento.

Encontra-se na literatura alguns trabalhos que apontam a importância da partida da cuba na vida útil do catodo [3], abordando os danos causados nos materiais de revestimento durante a partida e os primeiros dias de operação da cuba como sendo a causa da falha prematura. Os autores observaram que as cubas com falhas prematuras apresentavam penetração de metal no interior do revestimento, fato este não observado nas cubas com vida útil elevada.

O banho eletrolítico líquido usado para a partida de cuba, proveniente de outras cubas em operação, deve estar o mais quente possível [20] e livre da presença de metal. Neste estágio, o metal pode interferir na estabilidade operacional da cuba, dificultando o controle da voltagem. Sorlie e Øye [3] relatam que a presença de alumínio na partida da cuba gera distúrbios no controle de voltagem, distribuição de corrente e pode gerar trincas no anodo.

Algumas publicações [3], [23], [49] também apontam a importância em adicionar o banho eletrolítico puro, isento de alumínio líquido. Rye [49] aponta algumas vantagens de adicionar somente banho eletrolítico na partida da cuba:

- Limpeza (dissolução da alumina e dos materiais utilizados na proteção do catodo e lateral da cuba, geralmente composto por banho criolítico sólido);
- Impregnação das trincas nos materiais carbonáceos e proteção contra a infiltração de metal.

Além de impregnar as trincas, o banho eletrolítico inserido no momento da partida da cuba também é responsável por promover a cura final da pasta fria [23], através da volatilização dos compostos orgânicos a base de piche e aumentar a dureza do material antes da adição de metal líquido.

Kvande [23] sugere que o tempo mínimo de operação da cuba antes da adição de metal deve ser de 8h, mas preferencialmente 12 h.

A interface entre os blocos de carbono e a pasta fria na região periférica é uma das áreas mais críticas por onde o banho e metal podem penetrar. Por este motivo, é necessária a formação de uma aresta (banho eletrolítico solidificado) nesta região já nos primeiros dias de operação da cuba.

A química de banho eletrolítico durante a partida e a velocidade com a qual o banho se torna mais ácido até atingir o alvo de operação padrão ainda é motivo de controvérsias entre os pesquisadores. A tabela 2.6 apresenta as principais vantagens da utilização de banho eletrolítico com menor e maior acidez na partida da cuba.

Tabela 2.6 Vantagens das diferentes composições do banho eletrolítico na partida de cuba [3, 25, 26, 28].

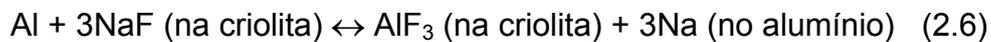
Banho Eletrolítico	Vantagens e Desvantagens
Maior Acidez	<ul style="list-style-type: none"> - Reduz a velocidade de absorção de sódio nos blocos de carbono, reduzindo deste modo os riscos de formação de trincas, esfoliação e estresses. - Necessita menos tempo para início de produção de metal, diminui as emissões de gases e apresenta condições mais favoráveis para a formação de aresta lateral.
Menor Acidez	<ul style="list-style-type: none"> - Contribui favoravelmente para a vida útil das cubas - Rápida absorção do sódio pelo material a base de carbono pode preencher trincas ou buracos gerados durante o pré-cozimento - Evita o risco de variações bruscas no balanço térmico durante as primeiras semanas de operação da cuba.

Rye [49] sugere o emprego de banho eletrolítico básico por uma série de motivos:

- A pouca acidez no banho eletrolítico favorece o depósito de criolita (rica em sódio) no interior de trincas, impregnando melhor a região danificada;
- A pouca acidez resulta em temperaturas maiores de operação, fazendo com que a temperatura *solidus* seja deslocada para regiões mais internas do revestimento, propiciando uma resistência maior na selagem das trincas quando houver um descontrole de temperatura do banho eletrolítico durante a operação da cuba (prevenção de reabertura das trincas e infiltração do metal). Quando o gradiente térmico existente entre a temperatura da superfície do bloco catódico e a sub-catódica é alto, o período de encharque da cuba deve ser estendido.

Apesar de não haver um consenso geral na química de banho para a partida da cuba, é importante que nesta etapa haja um controle dos principais parâmetros, tais como a temperatura e voltagem de operação, a fim de evitar o surgimento de danos irreparáveis no catodo e conseqüentemente comprometer a vida útil da cuba. Ainda é importante mencionar alguns outros aspectos [3]:

- 1) A temperatura eutética varia consideravelmente de acordo com a composição da criolita [Figura 2.10]. Seguindo a lógica que o banho eletrolítico deva impregnar as trincas no interior do catodo, o banho eletrolítico básico irá solidificar-se a uma temperatura significativamente superior em relação ao banho com maior acidez (diagrama de fases NaF-AlF₃).
- 2) Se a temperatura excessivamente alta deve ser evitada, a adição de banho eletrolítico com maior acidez seria a melhor opção.
- 3) A reatividade do sódio varia de acordo com a composição presente no banho eletrolítico [equação 2.6].



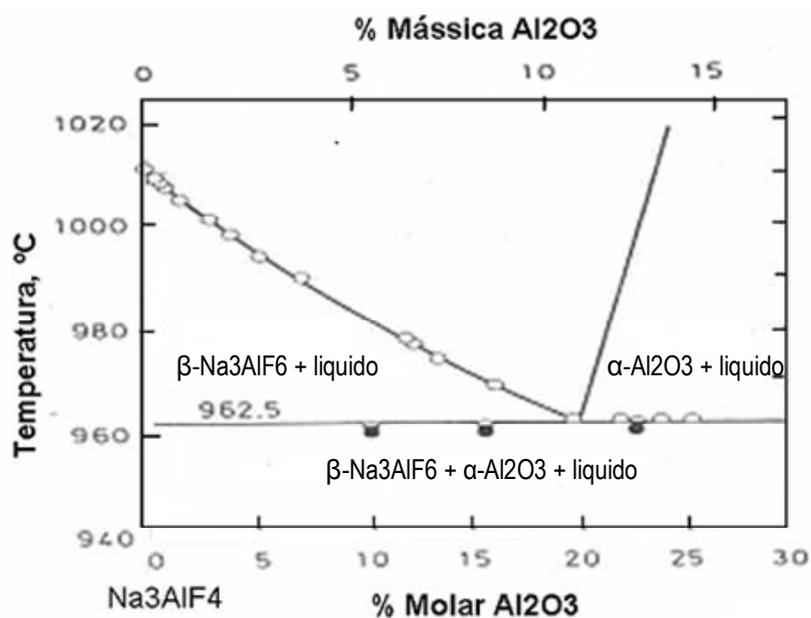


Figura 2.10 Diagrama de fase do sistema NaF-AlF₃ [3].

A concentração de sódio no alumínio em função da relação NaF/AlF₃ determina a taxa de absorção deste elemento no interior dos materiais a base de carbono pelo processo de difusão.

No aspecto positivo, o banho eletrolítico com pouca acidez propiciará condições favoráveis para que o sódio seja absorvido mais rapidamente no interior dos blocos catódicos e materiais a base de carbono, podendo preencher os espaços vazios ou trincas ocorridas na etapa de pré-cozimento.

Por outro lado, a rápida impregnação nos materiais carbonáceos pode ocasionar tensões internas na microestrutura, podendo resultar na formação de trincas irreversíveis no catodo.

Encontra-se na literatura diversos autores que defendem a partida da cuba com banho eletrolítico básico [20], [49]. O argumento principal leva em consideração a deteriorização do catodo causado por variações abruptas no balanço térmico da cuba. Hale [4] associa os melhores resultados obtidos em vida útil de cuba com a utilização de banho básico no momento em que a cuba é colocada em operação. A causa provável está na impregnação do sódio nas

trincas dos materiais carbonáceos, protegendo o catodo de possíveis infiltrações de metal.

No entanto trabalhos conduzidos em outras fábricas de alumínio mostram os benefícios do uso de banho com maior acidez na produção de metal, emissões atmosféricas e controle de temperatura [3].

Em um destes experimentos, Leroy [13] obteve menores valores de perda catódica (CVD) a partir de um aumento lento da acidez do banho eletrolítico, começando a partida com um banho básico. O tempo para atingir 10% de excesso de AlF_3 foi alterado de 1 para 5 meses, com redução aproximada de 40mV no valor do CVD. A Figura 2.11 reproduz o experimento de Leroy.

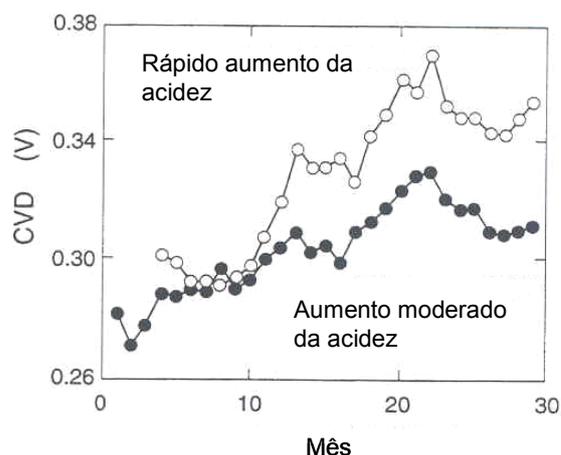


Figura 2.11 Evolução da perda catódica em função da acidez no banho [13].

O período que compreende a partida da cuba é finalizado após a adição de metal. Isto pode ocorrer de 12 a 36 horas após o início da eletrólise na cuba. Este período também é conhecido como encharque. O principal objetivo do encharque da cuba é prover tempo suficiente para que as pequenas trincas sejam preenchidas com o banho eletrolítico e que a área periférica composta por pasta fria possa expandir até atingir o seu formato final [26].

Na Alcoa Poços, a partida de cuba é realizada com banho com aproximadamente 9,3% de acidez e o tempo de encharque⁹ é de 16 horas.

⁹ Tempo de Encharque refere-se o período compreendido desde a partida da cuba, quando o banho eletrolítico líquido é adicionado e a corrente elétrica é fornecida, até o momento em que o metal líquido é adicionado. No encharque, a cuba opera apenas com banho, as eventuais trincas decorrentes do pré-

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Condução e Interpretação dos resultados de Autópsias de Cubas Eletrolíticas.

Devido ao custo elevado do revestimento de cubas, é extremamente importante realizar autópsias de cubas para certificar-se que o novo projeto ou as práticas operacionais adotadas são as mais propícias para garantir uma vida útil elevada e condizente com o investimento efetuado. Como a vida útil da cuba é estimada em anos, a instalação de um grande número de cubas sem a devida verificação de como o revestimento está sendo desgastado ou afetado em função da operação da cuba pode ser um risco sério em termos econômicos e ambientais, caso haja uma alta incidência de falha *a posteriori*.

A história de autópsias de catodos em Poços de Caldas é recente. No princípio, a análise completa do post-mortem era realizada em poucas oportunidades e mais recentemente substituída por mini-autópsias, menos abrangentes. A cuba selecionada para a autópsia tinha o seu catodo resfriado de forma natural (sem adição de água). Os recursos humanos e técnicos eram limitados. As informações e as evidências eram reportadas conforme modelo apresentado na Figura 3.1.

O aprimoramento das técnicas de autópsias começou a ocorrer após o treinamento conduzido pelo professor Dr. Harald Øye [48], da Universidade de Thronheim, Noruega, e um dos maiores especialistas no mundo nesta área. A prática de autópsia foi empregada para investigar os principais modos de falha do catodo, segundo metodologia sugerida na literatura [3,7, 48].

Além das técnicas e da seqüência de execução da autópsia aprendidas no treinamento, um dos fatores que mais contribuíram para o aprimoramento das técnicas de autópsia foi a possibilidade de executar, em um curto período de tempo, pelo menos 6 autópsias em diferentes cubas.

cozimento e partida são “fechadas” pelo contato com o banho eletrolítico antes que o metal seja adicionado.

Para se ter uma idéia do que isto representa, as plantas de alumínio geralmente não aprovam a prática de autópsia de catodo por representar uma perda considerável na produção de metal e a necessidade de destinar pessoas para executar esta tarefa. Em Poços, cada autópsia de catodo é efetuada em aproximadamente 10 dias, que compreende desde o momento que a cuba é desligada, resfriada sem adição de água para não gerar choque térmico no catodo, até a condução da autópsia propriamente dita. Neste período, não há produção de metal nesta cuba (estima-se uma perda em torno de 9,2 ton de metal) e parte da equipe do revestimento (pelo menos 20% do efetivo total) fica envolvido diretamente nesta tarefa. Considerando um lucro líquido de U\$ 650,00/ton metal e as despesas de pessoal envolvido e dos recursos como óleo diesel para a máquina escavadeira, equipamentos de proteção individual, tintas, etc, estima-se um custo aproximado de U\$ 16000,00/ cuba. Este valor corresponde menos de 18% em relação ao custo total de revestimento de uma cuba. Por este motivo, é importante que a empresa efetue, porém pondere com cuidado, pelo menos 2 autópsias de catodo por ano.

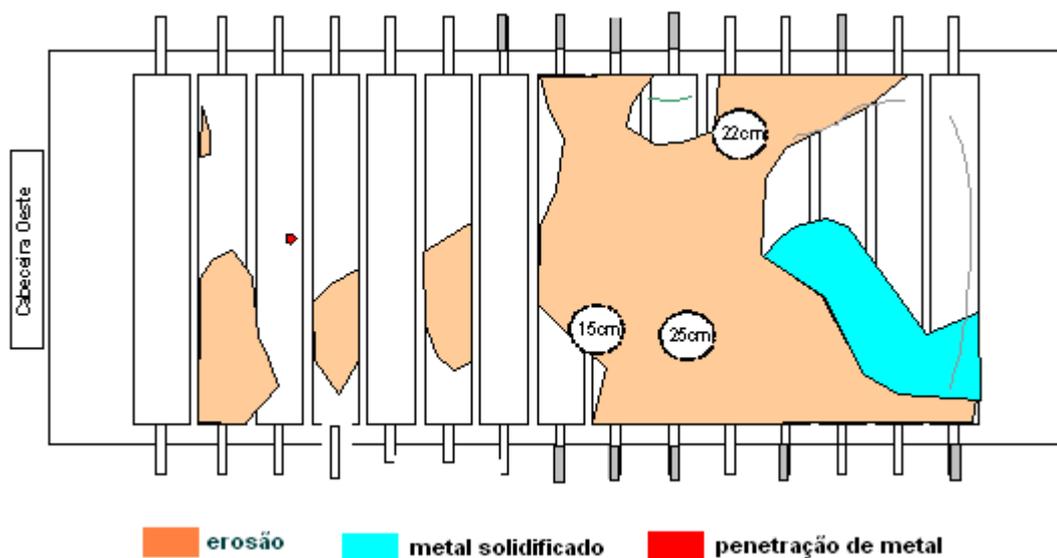


Figura 3.1 Modelo simplificado de registro de informações da autópsia

No caso em questão, foram selecionadas 4 cubas para a investigação do modo de falha do catodo.

A tabela 3.1 apresenta a relação das cubas e o motivo de desligamento. Geralmente o principal parâmetro utilizado para a escolha da cuba a ser investigada é a falha prematura do catodo. Entretanto, a cuba 258 (594 dias) foi intencionalmente desligada para que uma avaliação nas condições dos blocos catódicos grafitizados fosse realizada. Esta cuba não apresentava nenhum problema operacional que justificasse o seu desligamento. Este procedimento foi necessário para validar e reunir informações que pudessem justificar a conversão dos blocos catódicos de 30% grafite para grafitizado. Este último é cerca de 60% mais caro em relação ao primeiro.

O desligamento desta cuba representou um custo aproximado de U\$106000,00, devido ao tempo em que esteve desligada (U\$16000,00) e o custo do novo catodo (U\$90000,00).

Tabela 3.1 Seleção das cubas para autópsia de catodo

Cuba	Identificação	Idade (dias)	Motivo Falha
191	REL0010	957	Contaminação de Ferro no metal
118	PR00010	1091	Vazamento de Metal na Cabeceira
206	PR00011	586	Contaminação de Ferro no metal
258	PRG5512	594	Intencionalmente desligada para autópsia para avaliar condições dos blocos catódicos grafitizados.

O primeiro passo para a condução da autópsia foi a coleta de informações do projeto, montagem e informações de desempenho das cubas selecionadas.

Antes de executar a autópsia, foram preparados as ferramentas e os recursos humanos necessários para esta atividade. As ferramentas utilizadas nas autópsias foram:

- Caçamba para armazenar o material demolido
- Equipamentos de medição (metro, régua, nível);
- Lanternas, aspirador de pó industrial;

- Máquina fotográfica digital.
- Picaretas, martelos, vassouras;
- Pincel, tinta, giz;
- Pranchetas, luvas e demais equipamentos de proteção individual;
- Uma máquina para demolir o revestimento (escavadeira);

O resfriamento do catodo em todas as cubas selecionadas para a autópsia foi realizado de forma natural, sem adicionar água. Os resquícios de banho eletrolítico e metal foram cuidadosamente retirados sobre o revestimento da cuba.

Em seguida, foi realizada a medição de cavidade da cuba, dividindo-a em quadrantes de 50 cm de distância, a fim de mapear de forma precisa a condição atual do catodo. As medidas foram efetuadas utilizando uma régua colocada de forma transversal e um metro para medir a altura em relação ao deck plate (borda da cuba), conforme mostra a Figura 3.2.



Figura 3.2 Medida de cavidade real do catodo em uma cuba desligada.

Para facilitar a identificação e remoção dos blocos catódicos durante a autópsia, cada bloco foi identificado. Concluída esta etapa o próximo passo foi a inspeção visual nos blocos catódicos e verificação da presença de trincas horizontais ou nas junções entre blocos. A remoção dos blocos é realizada

preferencialmente na região onde não há evidência de danos nos blocos ou penetração de metal, para não perder informações relevantes que pudessem explicar o mecanismo de falha a posteriori.

Em cada autópsia, foram retirados inicialmente de 2 a 3 blocos catódicos. Após a retirada e remoção destes blocos e dos materiais abaixo dos blocos, toda a região foi inspecionada, buscando identificar alguma anormalidade. Os blocos demolidos também foram inspecionados, para verificar se não havia traços de penetração de metal ou reações químicas (carbeto de alumínio) e se as barras coletoras não estavam deformadas ou corroídas.

Todas as evidências foram anotadas e registradas por meio de fotos para serem documentadas no relatório final. A parte superior do catodo, os blocos laterais, também foram inspecionados quanto ao desgaste por corrosão físico-química e se não havia traços de oxidação dos blocos ou esfoliação do deck plate pela ação do ar.

Em seguida, o próximo passo foi a retirada de apenas um bloco catódico por etapa. Isto foi necessário para não perder nenhuma informação valiosa durante a autópsia; ou seja, o procedimento deve ser conduzido minuciosamente para diminuir os riscos de perda de informações. A cada bloco retirado e material refratário e isolante abaixo do bloco, foi realizada uma nova investigação, além do registro e fotos da área que permaneceu no interior do catodo, de forma a reunir um maior número de informações e evidências para auxiliar na identificação da causa raiz da falha da cuba.

Durante a execução da autópsia, alguns materiais foram medidos antes de retirá-los do catodo para detectar a presença de deformações, reações químicas, descolamento, trincas e expansões dos blocos e carcaça metálica.

As trincas formadas foram identificadas através da presença de carbeto de alumínio (Al_4C_3), que apresenta uma coloração amarelada ou então pela presença de metal solidificado no interior da trinca.

Em média, a investigação do catodo teve duração de 4 dias, variando de acordo com a complexidade da falha. O relatório final foi elaborado com dados de histórico da cuba, as observações e evidências coletadas nas autópsias,

além da lista de recomendações para minimizar ou eliminar as falhas identificadas ou regiões vulneráveis no revestimento, visando evitar a repetição nos projetos futuros o mesmo tipo de falha identificado na cuba.

3.2 Avaliação dos Blocos Catódicos

Como visto anteriormente, alguns mecanismos de falha de catodo ocorrem na região dos blocos catódicos. A formação de trincas pode ocorrer devido a tensões geradas pelo gradiente térmico no interior do bloco ou pelo engastamento do bloco dentro do revestimento, não permitindo a sua expansão volumétrica com o aumento de temperatura.

O estudo dos blocos catódicos irá determinar os materiais mais apropriados para serem instalados na cuba, utilizando-se de estudos de simulação do balanço térmico (Software interno da Alcoa - HTBal2d[®]) e dados reais coletados de autópsias conduzidas na planta de Poços de Caldas, MG.

Através de uma autópsia de uma cuba teste com blocos grafitizados e avaliação de seu desempenho operacional, foi feito um estudo de viabilidade técnica para justificar a conversão das cubas da Alcoa Poços de Caldas para a utilização dos blocos grafitizados. Para completar este estudo, foi realizado um estudo econômico para determinar se o investimento adicional requerido para esta conversão é viável.

Utilizando-se a técnica estatística de análise de variância simples foi feita uma comparação do resultado de desempenho dos blocos grafitizados e semi-grafíticos, com base no teste de hipóteses descrito abaixo.

3.2.1 Teste de Hipóteses:

A técnica de “Teste de Hipótese” é uma ferramenta valiosa para análise e interpretação de dados e para auxílio nas tomadas de decisão. Montoro [71]

descreve a definição de alguns conceitos necessários para o entendimento e execução desta técnica, a saber:

a)- Hipótese Nula (H_0) - é a hipótese mais neutra possível, por exemplo, se há uma desconfiança que as cubas com blocos grafitizados operam com menor voltagem. A Hipótese Nula, seria definida assim: “A cuba com bloco grafitizado não opera com menor voltagem”.

b)- Hipótese Alternativa (H_1) - é a negação da H_0 , ou seja, esta hipótese deve responder à dúvida. No exemplo anterior, tem-se que: “A cuba com bloco grafitizado opera com menor voltagem”.

c)- Decisão - é o resultado final da avaliação. Toda decisão deve ser tomada sobre a H_0 , ou se rejeita H_0 , ou não se rejeita H_0 ; conseqüentemente, se rejeitar H_0 , não se rejeita H_1 , e vice-versa.

d)- Nível de Significância do Teste - É o risco que há na análise ao se tomar a decisão de Rejeitar a H_0 . Ele é conhecido como Erro do Tipo I, ou “ α ”; que se refere a medida da Probabilidade de se rejeitar H_0 , quando na realidade é Verdadeira.

e)- Erro do Tipo II - ou “ β ” - é a probabilidade de se não rejeitar H_0 , dado que H_0 é Falso. Pode-se resumir estes conceitos básicos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Resumo dos Erros Embutidos no Teste de Hipóteses [71]

Realidade*	H_0 é VERDADEIRA	H_0 é FALSA
Decisão		
NÃO REJEITAR H_0	Decisão Correta - OK	ERRO DO TIPO II
REJEITAR H_0	ERRO DO TIPO I	Decisão Correta - OK

* A realidade é desconhecida para o decisor.

Sendo:

α = P[cometer o ERRO do Tipo I] = P[Rejeitar H_0 , dado que H_0 é Verdadeira]

β = P[cometer o ERRO do Tipo II] = P[Não Rejeitar H_0 , dado que H_0 é Falsa]

Todo teste de Hipótese é uma Indução, ou uma Inferência, isto é, com base nos resultados de uma pequena amostra, pode-se, com um nível de significância (α), extrapolar as conclusões para toda a população.

Um outro conceito, o Nível de Confiança de um Teste, é a probabilidade que temos em acertar a nossa decisão, tem o valor de $(1 - \alpha)$. Geralmente adota-se como nível de confiança 95%.

Como procedimento geral para utilização de qualquer TESTE DE HIPÓTESE, sugere-se seguir o roteiro abaixo [71]:

1 - Definir o problema em estudo

- Caracterizar os objetivos claramente;
- Definir os parâmetros populacionais envolvidos;

2 - Formular as Hipóteses que traduzem os objetivos

- H_0 - Hipótese Nula - sempre “neutra”; $H_0: \theta = 0$
- H_1 - Hipótese Alternativa - negação de H_0 ;

Há três opções para a H_1 , que dependerão do problema em estudo;

- $H_1: \theta \neq \theta_0$, conhecido como teste bilateral, ou bicaudal.
- $H_1: \theta < \theta_0$, chamado de teste unilateral à esquerda.
- $H_1: \theta > \theta_0$, chamado de teste unicaudal à direita

- H_0 e H_1 são definidas pelos parâmetros populacionais envolvidos;
- A dúvida deve ser sempre expressa pela H_1 ;

3 - Definir *à priori* o nível de significância (α) do teste;

4 - Definir o tamanho da amostra (n);

5 - Determinar a “região crítica” do teste - Região de Rejeição de H_0 ;

- É sempre definida pela H_1 e pela Distribuição de Probabilidades envolvida no teste;

6 - Obter os dados amostrais (informações) através da amostra considerada;

7 - Sintetizar as informações amostrais através de um só valor observado, que é a estatística do teste, generalizando, chamamos de W_{obs} ;

8 - Tomar a decisão, comparando o W_{obs} com um valor tabelado W_{crit} , chamado de valor crítico (retirado de tabelas).

- Rejeitar H_0 , se W_{obs} pertencer à “Região Crítica”;
- Não Rejeitar H_0 , se W_{obs} não pertencer à “Região Crítica”.

Para o teste comparativo dos blocos grafitizados e tradicionais (30% grafite), será utilizado o seguinte teste de hipóteses:

- H_0 - Hipótese Nula - sempre “neutra”; $H_0: \theta = 0$
- H_1 - Hipótese Alternativa - $\theta \neq \theta_0$

Os parâmetros avaliados serão voltagem de operação (V), estabilidade da cuba (ruído em $\mu\Omega$), resistência base ($\mu\Omega$), consumo de energia (kWh/kg Al) e perda catódica (V).

Assume-se para este experimento um nível de confiança de 95% ($\alpha=5\%$) e um n (número de amostra) de 5 cubas de cada grupo (teste e referência), considerando dados no período de 714 dias.

3.2.2 Gráficos Box Plot:

O Box Plot é um tipo de gráfico versátil, de fácil construção e interpretação. Este gráfico geralmente é utilizado quando há poucas medidas de uma variável aleatória para a construção de um histograma (necessita-se de > 50 dados para um bom Histograma), além de permitir a visualização da distribuição dos resultados. O Box Plot também é denominado Gráfico de Caixa. A figura 3.3 apresenta um exemplo do gráfico box plot.

Este tipo de gráfico será utilizado para verificar a diferença existente no desempenho dos dois tipos de blocos catódicos (30% grafite e grafitizados).

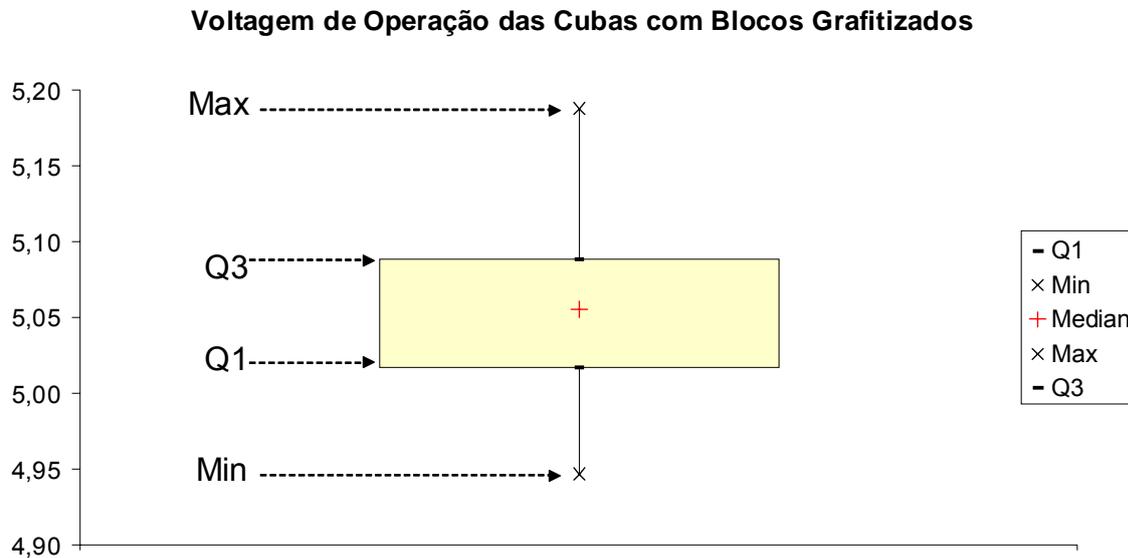


Figura 3.3 Exemplo de um gráfico box plot considerando a variável voltagem de operação do grupo de cubas com blocos grafiteados.

Legenda:

Min = Menor valor do conjunto de resultados. Min = 4,95V;

Q1 = 1o. Quartil = 25% dos resultados estão abaixo deste valor. Q1 = 5,02V;

+ = Mediana ou 2o. Quartil = 50 % dos resultados estão abaixo deste valor (e 50 % acima). Q2 = 5,06V;

Q3 = 3o. Quartil = 75% dos resultados estão abaixo deste valor, e 25% acima.

Q3 = 5,09V;

Max = Maior valor do conjunto de resultados. Max = 5,19V.

3.3 Métodos de Pré-Cozimento de Cuba Eletrolítica

A operação da cuba é responsável por cerca de 50% dos modos de falha dos catodos [4]. As operações de pré-cozimento e partida de cuba nova, se não conduzidas de forma adequada, podem trazer sérios danos ao catodo, com conseqüências negativas para a vida útil da cuba. Por este motivo, estas duas etapas foram estudadas neste trabalho.

O pré-cozimento de catodos em Poços de Caldas é recente, começando na década de 80. Antes deste período, o catodo não era pré-aquecido antes da partida da cuba. O pré-cozimento é feito termicamente desde a sua implementação por meio de queima de óleo diesel utilizando-se dois queimadores dispostos em cada extremidade da cuba. O ciclo de pré-aquecimento é de 48 horas, e a temperatura final é de 860°C. A curva-padrão de pré-cozimento adotada na Alcoa Poços de Caldas é apresentada na Figura 3.4.

O equipamento de pré-cozimento é ajustado para promover um aumento controlado de temperatura no interior do catodo. Há 6 termopares distribuídos no interior da cuba. A temperatura medida é utilizada no controle da entrada de combustível e oxigênio para a combustão. A cada hora, o operador registra a leitura e verifica o funcionamento do equipamento, realizando alguns ajustes caso seja necessário.

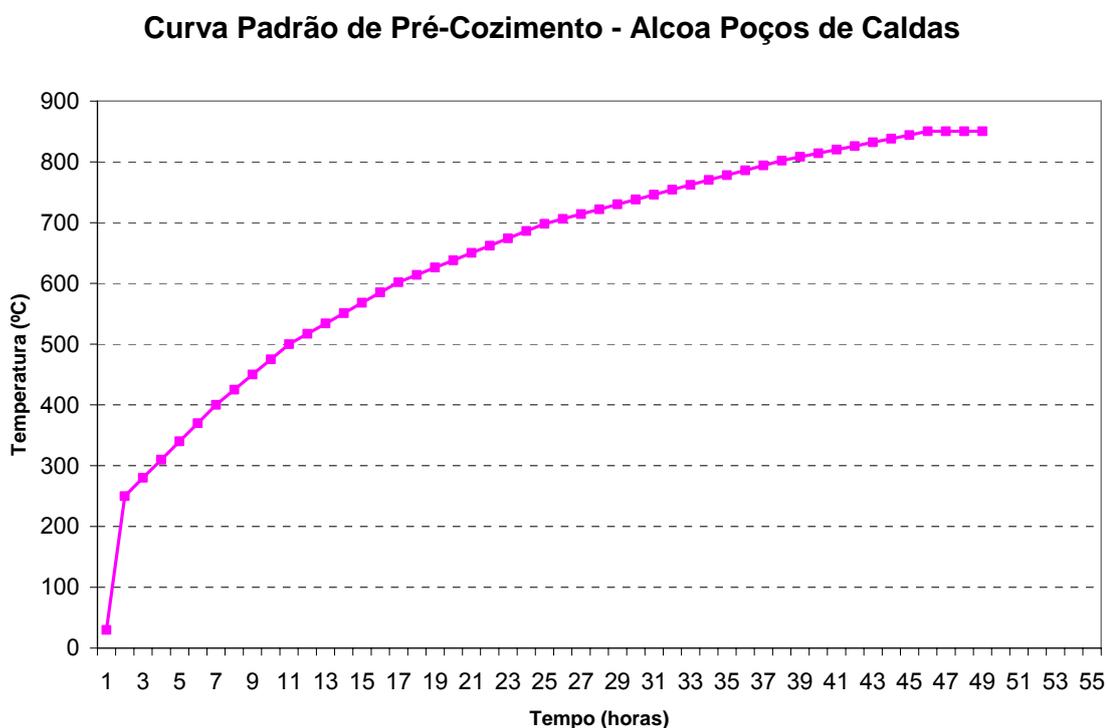


Figura 3.4 Curva de Pré-Cozimento padrão da Alcoa Poços de Caldas.

O estudo proposto para a etapa de pré-cozimento considera a aplicação de 4 diferentes ciclos de pré-cozimento, 1 ciclo por cuba, com monitoramento da

temperatura da superfície do bloco catódico (6 termopares) e da temperatura sub-catódica (4 termopares), conforme ilustrado na Figura 3.5, para determinar o gradiente de temperatura no interior do bloco catódico. Os alvos para cada ciclo de pré-cozimento proposto no teste estão descritos na tabela 3.3. A Figura 3.6 apresenta a evolução da temperatura ao longo do tempo.

Tabela 3.3 Teste fatorial 2^k para pré-cozimento do catodo.

Teste	Temperatura Final (°C)	Tempo Total (h)	Taxa Aquecimento (°C/h)
#1	800	36	21,4
#2	950	36	25,6
#3	800	72	10,7
#4	950	72	12,8

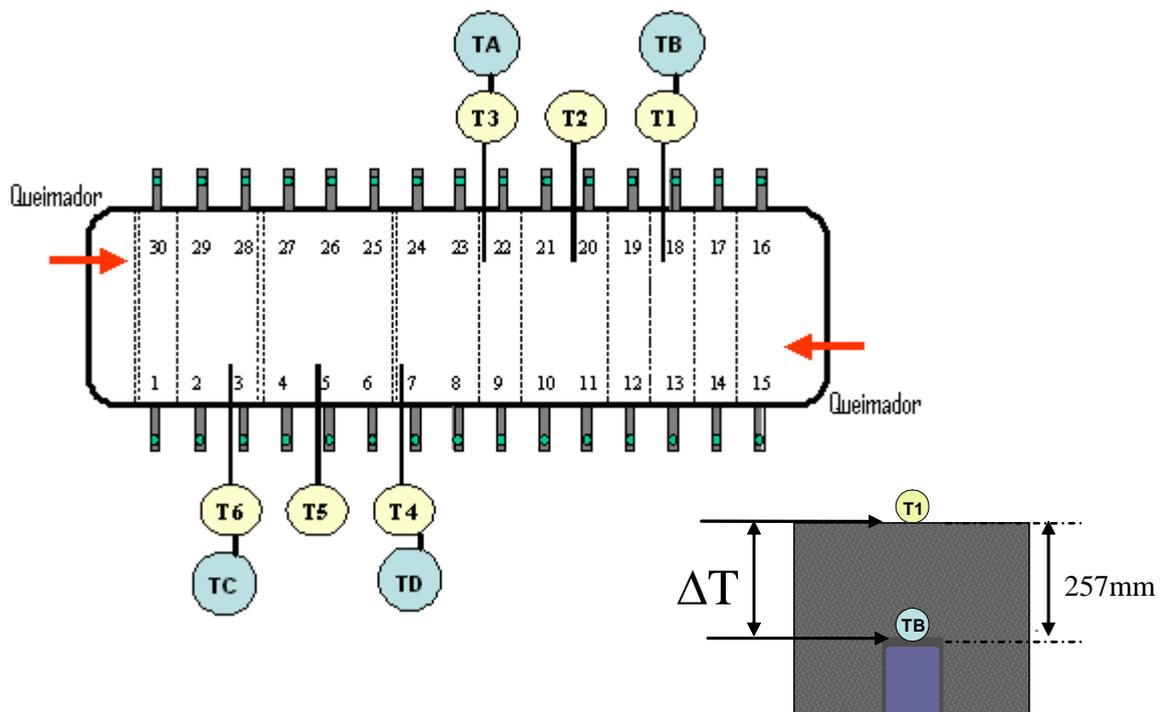


Figura 3.5 Posicionamento dos termopares no interior da cuba (T1-T6= termopares sobre os blocos catódicos; TA-TD = termopares sobre a barra coletora).

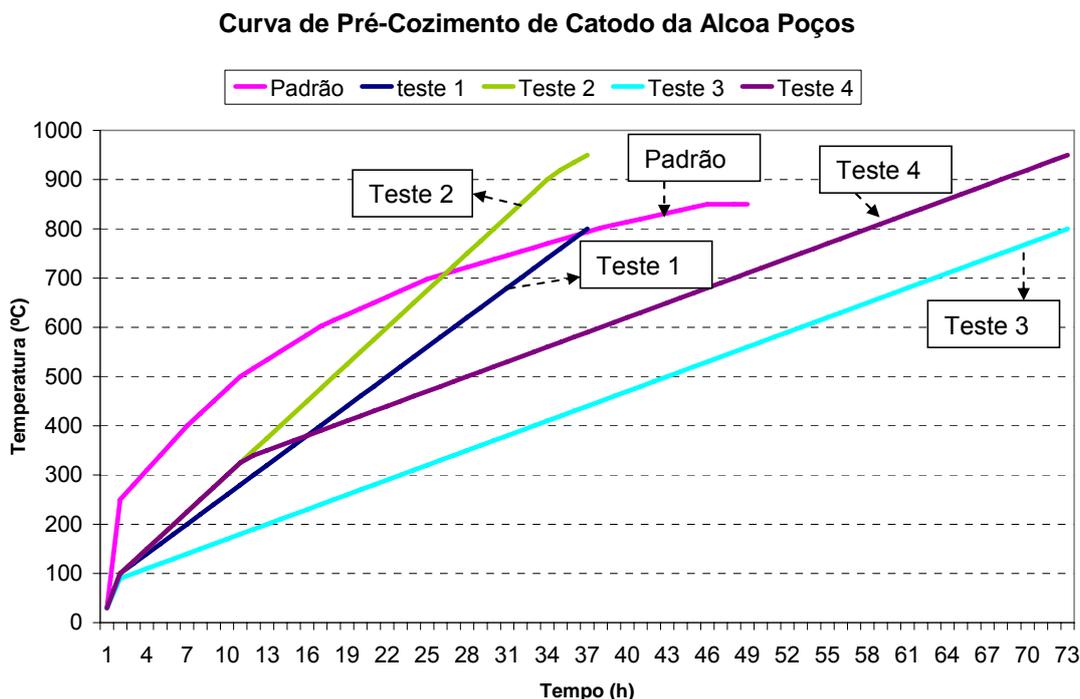


Figura 3.6 Evolução da temperatura do catodo em função do tempo

As temperaturas na superfície do bloco catódico e sub-catódica foram coletadas a cada 30 minutos durante cada ciclo. Ao final da etapa do pré-cozimento, este monitoramento foi continuado até que a cuba completasse as primeiras 16 horas de operação, também conhecido como o período de encharque com banho eletrolítico.

Antes de iniciar o teste, os queimadores foram reposicionados em relação a aquela prevista no procedimento vigente. Na montagem atualmente empregada, os queimadores são posicionados em cada extremidade da cuba com as chamas de combustão posicionadas no interior do catodo com uma angulação aproximada de 30°. O teste foi baseado no experimento de Lorentzen et al. [24], que propõe que os queimadores sejam posicionados de forma paralela aos materiais do revestimento lateral, conforme ilustrado na Figura 3.7 foi efetuado.

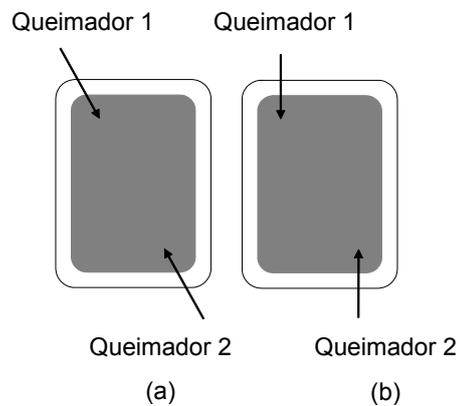


Figura 3.7 Posição dos queimadores instalados no catodo (a) padrão, (b) teste.

Além do gradiente de temperatura no interior do bloco catódico no momento da partida da cuba e da distribuição de corrente elétrica pelas barras ao completar 1 dia de operação, foi medido a estabilidade das cubas utilizadas no teste (ruído) nos primeiros 3 dias de operação.

O ruído do sinal elétrico é uma medida da variabilidade do sinal da resistência das cubas durante um período curto de tempo. O ruído pode ser medido por uma variedade de métodos, incluindo a diferença absoluta entre a resistência máxima e mínima durante o período em questão, como é utilizado na unidade de Poços (SPPN – ruído pico a pico). Quanto menor for o valor de ruído, mais estável será a operação da cuba.

Em relação a análise de dados, será empregada a análise modelo de regressão múltipla, através do teste fatorial $n = 2^k$, onde os fatores utilizados – temperatura final de pré-cozimento e tempo total do ciclo – cada um com dois diferentes níveis, serão testados num total de 4 combinações.

O teste de regressão foi feito utilizando-se o software estatístico denominado DOE KISS[®], da US Air Academy Press. Os resultados foram demonstrados por meio do gráfico de contorno, que possibilita visualizar diferentes respostas calculadas a partir da variação dos fatores temperatura final e tempo total de cada ciclo.

3.4 Métodos de Partida de Cuba Eletrolítica

3.4.1 Histórico de Partida de Cubas

No período anterior ao ano de 2003, o controle de partida de cuba na Alcoa em Poços de Caldas era baseado na voltagem e a temperatura do banho eletrolítico. Naquela época, não era permitida a adição de alumina nas primeiras horas de operação da cuba. Isto ocasionava um aumento da resistência do banho a medida em que a alumina era consumida, resultando no aumento de voltagem e temperatura do banho.

Para restabelecer o controle da cuba, era comum a prática de antecipar a adição de metal na cuba, sem completar o período destinado ao encharque de banho eletrolítico (16h). Ao antecipar a adição de metal na cuba, as eventuais trincas geradas na etapa de pré-cozimento não eram seladas de forma efetiva pelo banho eletrolítico, uma vez que o metal, por ser mais denso, impedia o contato do banho eletrolítico com os blocos e áreas periféricas do catodo.

3.4.2 Mudanças na Técnica de Partida de Cubas

Buscando atingir o estado de controle já nas primeiras horas de operação da cuba, o monitoramento de temperatura do banho eletrolítico por meio de medições foi reduzido de 1 hora para 30 minutos. Adicionalmente, foram também definidos os horários de adição de Na_2CO_3 , banho moído e alumina.

Todos os operadores foram treinados e um plano de reação definido para situações onde a temperatura atingia valores superiores a 980°C . O procedimento de adição de banho eletrolítico também foi alterado (Figura 3.8), a fim de evitar desconroles de temperatura e de processo por falta ou baixo nível de banho eletrolítico na cuba. Como parâmetro de controle, foi selecionada a variável percentual de temperatura do banho acima de 985°C .

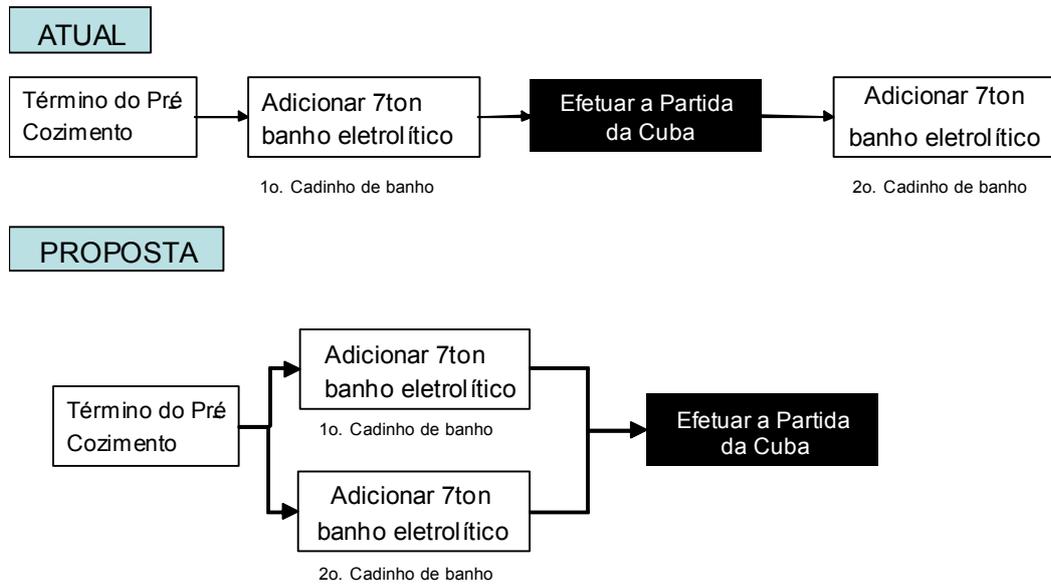


Figura 3.8: Mudança na prática-padrão de partida de cuba

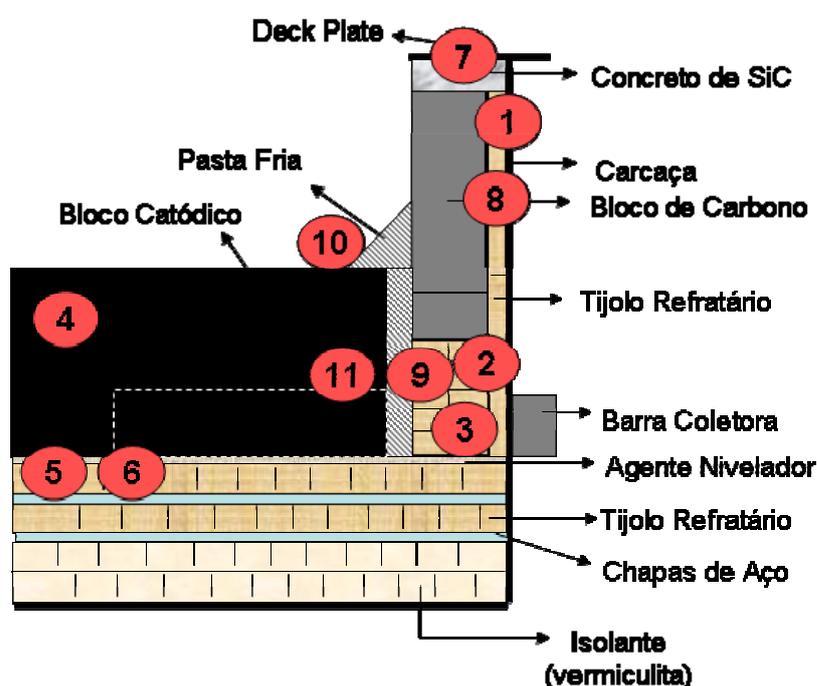
Como pode ser visto na Figura 3.8, o procedimento prevê logo após o desligamento de cuba a adição de cerca de 7 ton de banho eletrolítico líquido na cuba (1º. Cadinho) para em seguida colocar a cuba em operação. Após a partida da cuba, faz-se necessário a colocação de mais 7 ton de banho eletrolítico líquido (2º. Cadinho) para que haja material disponível para atingir a estabilidade operacional já nas primeiras horas de operação da cuba.

Para minimizar os problemas relacionados a falta de banho eletrolítico no momento da partida da cuba, a seqüência do procedimento foi alterada conforme descrito na Figura 3.8. A cuba foi apenas colocada em operação após a adição dos dois cadinhos de banho (14 toneladas, sendo 2 cadinhos de 7 ton cada).

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise e Interpretação das autópsias realizadas em cubas eletrolíticas

Utilizando-se a técnica de autópsias, foi realizada uma investigação nas cubas eletrolíticas da Alcoa Poços de Caldas, com o propósito de determinar os principais modos de falhas existentes. A Figura 4.1 apresenta de forma resumida os principais problemas encontrados.



LEGENDA

- (1) Materiais com baixa condutividade térmica nas laterais e cabeceira [4.1.1]
- (2) Falta de material para acomodar expansão volumétrica [4.2.2]
- (3) Pouco isolamento térmico nas laterais [4.1.3]
- (4) Presença de trincas nos blocos catódicos [4.1.2], [4.1.3]
- (5) Uso de refratários com alto teor de alumina [4.1.4]
- (6) Penetração de banho e metal (sais cristalinos e erguimento do catodo) [4.1.5]
- (7) Esfoliação / oxidação no revestimento superior [4.1.6]
- (8) Excesso de isolamento na cabeceira [4.1.7]
- (9) Reação do isolante com sódio [4.1.8]
- (10) Acúmulo de material solidificado, gerando distúrbios [4.1.4]
- (11) Trincas nos blocos por diferença entre Coef. Expansão térmica [4.1.9]

Figura 4.1 Principais problemas encontrados como resultado das autópsias das cubas da Alcoa Alumínio (O desenho do projeto é meramente ilustrativo. Os números entre colchetes indicam os tópicos onde cada item será explicado em detalhes).

A autópsia efetuada de forma sistêmica como ferramenta para investigar as falhas de catodo, mobilizando um grande número de pessoas entre operadores, técnicos e engenheiros. Cada autópsia realizada representou uma perda de produção de alumínio em torno de 10ton ou algo em torno de U\$ 16000,00.

A seguir, será discutido em detalhe cada fator limitante da vida útil das cubas, bem como as mudanças necessárias para aumentar a vida útil do catodo.

4.1.1. Uso de Blocos Laterais com Baixa Condutividade Térmica

Conforme a equação 4.1, durante a operação da célula eletrolítica verifica-se a formação de Al_4C_3 (carbeto de alumínio) nas áreas de contato metal/carbono (tanto nos blocos de fundo quanto nos blocos laterais). Como a solubilidade do carbeto de alumínio é muito maior no eletrólito do que no metal, o mesmo se dissolve rapidamente quando exposto ao banho criolítico.

A cada ciclo de retirada de alumínio, o nível de metal da cuba diminui e expõe o carbeto formado nas paredes laterais e na superfície do catodo ao banho, dissolvendo-o. Além disso, o Al_4C_3 formado pode também ser removido pela ação abrasiva do movimento do eletrólito e do metal. Como esse processo é cíclico e contínuo, áreas preferenciais de desgaste formam-se no catodo, podendo, em situações extremas, ocasionar o desligamento prematuro da cuba [37] por contaminação de ferro no metal ou vazamento de metal.



Conforme evidenciado nas autópsias, a utilização de blocos semi-grafíticos (30% grafite) nas laterais não permitiu a troca de calor adequada com o meio externo e conseqüentemente a formação de banho eletrolítico solidificado sobre os blocos laterais. Por este motivo, houve um desgaste físico-químico

dos blocos pelo maior contato destes com o banho eletrolítico e metal líquido (item 1 da figura 4.1).

4.1.1.1 Mecanismo de desgaste:

Erosão físico-química dos blocos laterais causada pelos contatos destes com o banho eletrolítico e metal líquido (detalhes na seção 2.1.2, item L).



Figura 4.2 Desgaste do bloco lateral acima de 30mm.

4.1.1.2 Alteração Sugerida:

A tendência atualmente adotada no revestimento de cubas na indústria do alumínio é a substituição de blocos laterais de antracita ou semi-grafíticos por materiais de maior condutividade térmica, como por exemplo, grafíticos (100% grafite), carbeto de silício ou os dois combinados.

Esta substituição favorece a troca térmica com o meio, permitindo a formação de uma camada protetora de banho congelado sobre o revestimento lateral, diminuindo ou até eliminando a exposição dos blocos de carbono ao metal e evitando a formação de carbeto de alumínio.

A Figura 4.3 apresenta medições de perfil de banho solidificado (aresta) no interior da cuba, comparando duas situações distintas: No primeiro caso (a), blocos laterais semi-grafíticos (30% grafite), com condutividade térmica da ordem de 8-10 W/K.m. No caso (b), blocos laterais grafíticos (100% grafite), com condutividade térmica da ordem de 20-45 W/K.m. A maior condutividade

térmica deste último permite a formação de uma aresta mais consistente em relação ao primeiro, preservando desta maneira os blocos laterais do ataque corrosivo do metal e banho eletrolítico.

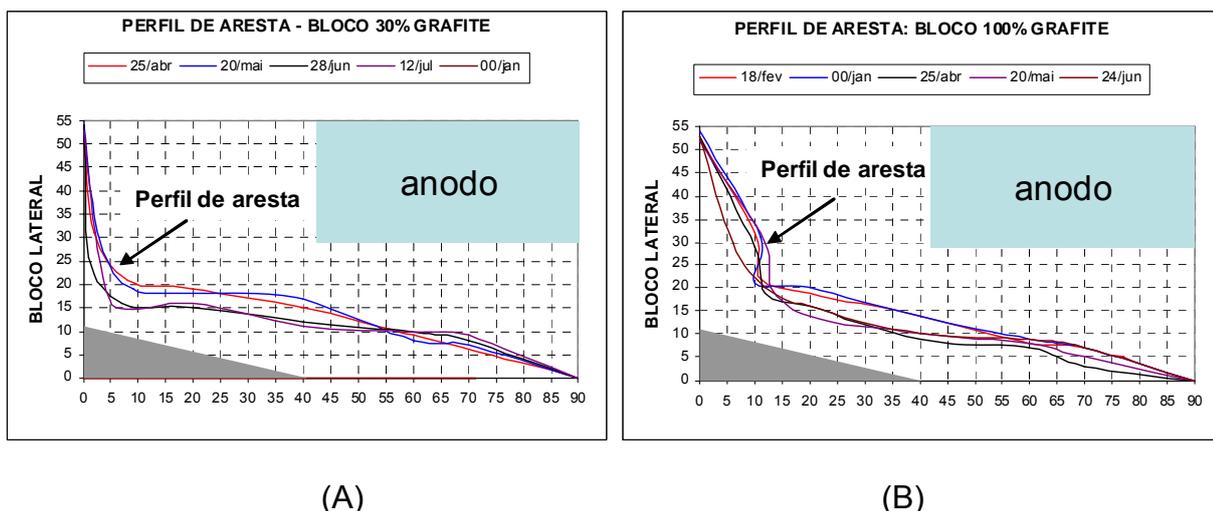


Figura 4.3 Avaliação do perfil de aresta (cm) de duas cubas com diferentes blocos catódicos (A) 30% grafite, com ponto mínimo medido em relação ao bloco lateral de 2cm e (B) 100% grafite, com ponto mínimo medido de 6cm. O eixo Y refere-se a altura em cm do bloco lateral, em sua interface com o banho eletrolítico e o eixo X refere-se a distância em cm do bloco lateral em relação ao bloco catódico.

4.1.2. Geração de Trincas Tipo Horizontais nos Blocos Catódicos.

A interação entre blocos e carcaça, como descrito no item E da seção 2.1.2, pode eventualmente ocasionar trincas internas se houver alguma restrição física à expansão do bloco catódico ocasionado pelo aumento de temperatura durante as etapas de pré-cozimento e partida de cuba. A falta de materiais compressíveis, portanto, pode ocasionar a geração de trincas internas nos blocos e conseqüentemente comprometer de forma permanente o revestimento de cubas. As lajotas refratárias (item 2 da Figura 4.1), pelas suas características, não permitiram a absorção das tensões geradas pela expansão do revestimento da cuba, ficando este último susceptível ao surgimento e propagação de trincas internas.

4.1.2.1 Mecanismo de desgaste:

O aparecimento de trincas horizontais nos blocos catódicos foi resultante da ausência de materiais compressíveis que pudessem absorver a dilatação térmica dos blocos catódicos.

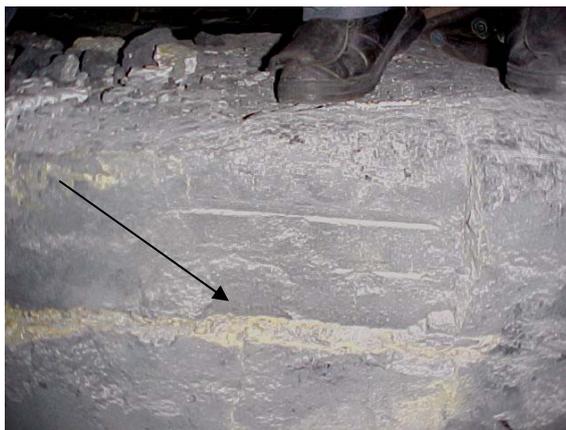


Figura 4.4 Trinca horizontal no interior do bloco catódico, com penetração de banho eletrolítico e metal.

4.1.2.2 Alteração Sugerida:

Uma maneira de se evitar a formação de trincas horizontais nos blocos catódicos é através da utilização de materiais compressíveis (isolantes) que possam absorver a dilatação térmica deste material.

Além disso, é extremamente importante evitar a geração de altos gradientes de temperatura no interior dos blocos. Isto pode ser obtido mediante um pré-cozimento adequado, buscando um maior tempo para que todo o bloco seja aquecido uniformemente a uma temperatura próxima a de operação da cuba.

A utilização de blocos catódicos com alta condutividade térmica pode minimizar os efeitos do gradiente térmico e da dilatação por aquecimento. Enquadram-se nesta categoria blocos com alto teor de grafite ou grafitizados.

4.1.3. Geração de Trincas Tipo 45° nos Blocos Catódicos

O pouco isolamento nas laterais (item 3 da figura 4.1) foi apontado como sendo uma das principais causas para o surgimento de trincas no interior dos blocos catódicos. Estas trincas estão associadas com o choque térmico ocasionado nas etapas de pré-cozimento e partida da cuba. No final do pré-cozimento, a temperatura da superfície dos blocos chega a 900-950°C enquanto que no interior dos blocos não ultrapassa 550°C. O detalhamento deste mecanismo é apresentado na seção 2.1.2, item B (choque térmico).

O deslocamento vertical ou arqueamento dos blocos de carbono (“bottom heaving”) é provocado por uma somatória de fatores: a sua expansão térmica diferencial e o seu inchamento pela intercalação de sódio (item Q, seção 2.1.2), a penetração de banho eletrolítico e metal, e suas reações expansivas com a barreira seca e os refratários.

A percolação de banho eletrolítico principalmente nas primeiras horas de operação tem influência direta na formação de trincas no interior dos blocos catódicos, pois o sódio presente no banho eletrolítico gera tensões superficiais no interior dos blocos catódicos, podendo assim alcançar a tensão de ruptura no material. A abertura de trincas no interior do bloco catódico favorece a contaminação do alumínio com ferro das barras coletoras ou mesmo vazamento de banho e metal através das aberturas da carcaça por onde passam as barras coletoras.

4.1.3.1 Mecanismo de desgaste:

Formação de trincas internas com ângulo aproximado de 45° com a superfície, resultante das tensões geradas por choque térmico e percolação do banho eletrolítico no interior do catodo. Trincas em ângulos de 45° estão normalmente associadas a aquecimentos bruscos durante o aquecimento e tensões compressivas.



Figura 4.5 Trinca angulada no interior do bloco catódico.

4.1.3.2 Alteração Sugerida:

Para evitar a formação de trincas no interior dos blocos catódicos, é necessário diminuir as tensões geradas por choque térmico. Um pré-cozimento de catodo adequado e uma partida de cuba eficiente pode contribuir para evitar o choque térmico no catodo. Nestas duas etapas, é fundamental o controle da evolução de temperatura interna no catodo, bem como a taxa de pré-cozimento. Estes dois itens serão discutidos em detalhes nas seções 4.3 e 4.4.

Adicionalmente, a maior retenção de calor no interior do catodo, através de uso de materiais isolantes na parte do revestimento inferior pode ajudar a reduzir o gradiente térmico nos blocos catódicos.

A utilização de blocos catódicos com maior condutividade térmica, como os blocos grafiticos ou grafitizados também são recomendados para diminuir o gradiente térmico e, por conseguinte a geração e propagação de trincas por tensões geradas no interior dos blocos. Além disso, estes materiais apresentam menores valores de expansão volumétrica por percolação de sódio (0,1-0,8%) em relação aos blocos semi-grafíticos (0,3-1,0%).

4.1.4 Uso de refratários com teor de alumina inadequado

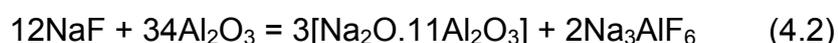
O ataque químico nos materiais refratários pelos componentes do banho eletrolítico é uma questão de alta relevância para o revestimento de cubas, pois pode resultar num maior consumo de energia, arqueamento do catodo e, em casos extremos, encerrar a vida operacional das cubas [39, 40, 41].

Segundo Siljan [42], a função primordial dos refratários de cubas é atuar como barreira aos componentes penetrantes do banho eletrolítico, para minimizar os distúrbios no balanço térmico da célula eletrolítica ao longo da sua vida; proteger a carcaça metálica contra altas temperaturas, eletrólito e alumínio líquido, e ainda proteger a camada de materiais isolantes contra a degradação por eletrólito líquido e / ou percolação de metal.

O banho eletrolítico presente na superfície do catodo inevitavelmente penetra através da microestrutura porosa dos blocos de carbono, seja este amorfo ou grafitico, num processo que é mais intenso no início da operação da cuba, mas se prolonga por toda a sua vida. Nesse contexto, os refratários acabam por sofrer diversas transformações causadas pela sua constante exposição a um líquido corrosivo rico em fluoreto de sódio [37].

A fim de que o tijolo refratário se mantenha dimensionalmente estável, as reações não devem resultar em expansão volumétrica, ou seja, as novas fases formadas e o banho penetrante devem apenas preencher os poros existentes na microestrutura original da peça. Por outro lado, essa redução na porosidade leva a um indesejado aumento na condutividade térmica do material. O tijolo deve, portanto, ser selecionado ou projetado de modo a se obter um balanço entre as propriedades que mais influenciam o seu desempenho [42]

Alterações físicas do revestimento também são esperadas pela reação entre o fluoreto de sódio e a alumina contida nos refratários densos, gerando beta-alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e resultando em um indesejável aumento de volume (+20%) que pode contribuir para o arqueamento dos blocos catódicos [40].



Siljan, Grande e Schøning [43] realizaram ensaios de ataque de criolita em refratários com distintos teores de alumina e constataram que os corpos de prova do material com 70% de Al_2O_3 foram totalmente penetrados pelo banho, ou seja, não apresentaram capacidade de barrar a penetração do líquido corrosivo (item 5 da figura 4.1).

Em um de seus trabalhos, Brunk [44] avaliou os resultados de autópsias de cubas eletrolíticas revestidas com refratários contendo diferentes teores de Al_2O_3 (21 e 44%). De maneira geral o autor concluiu que o material com maior teor de alumina foi atacado em maior intensidade e obteve, portanto, pior desempenho.

Conforme evidenciado nas autópsias, o refratário com alto teor de alumina (> 50% em peso em sua composição), utilizado no revestimento de cuba ocasionou uma expansão volumétrica próxima a 100mm e contribuiu de forma significativa para o erguimento do bloco catódico (heaving) em direção ao anodo. Uma outra constatação foi à ineficiência do refratário em reter o banho criolítico de forma a preservar a camada de material isolante do ataque do banho e conseqüentemente da perda de sua propriedade isolante.

Bonadia e Pandolfelli [37] descrevem o mecanismo de ataque do banho criolítico no interior do revestimento de cuba. Segundo os autores, fluoretos saturados em Al_2O_3 apresentam a temperatura de 850°C viscosidades muito baixas, da ordem de $10\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ [45], o que acelera a degradação do revestimento e permite uma rápida (em comparação com o tempo de vida da cuba) infiltração da fase líquida. Ao entrar em contato com o revestimento, o banho eletrolítico dissolve parcialmente a alumina, que se incorpora à fase líquida pouco viscosa e penetra rapidamente pela estrutura de poros do refratário (tipicamente, materiais dessa classe apresentam porosidade na faixa de 20 a 30% em volume) rumo à camada isolante. Esta penetração ocorre até que a temperatura solidus seja alcançada e o líquido se solidifique.

O constante ingresso de eletrólito via percolação pelos blocos catódicos (item 2.1.2, seção Q), somado ao aumento da condutividade térmica do tijolo devido ao preenchimento dos poros permitem que a isoterma de congelamento se mova gradativamente em direção ao fundo do catodo até que os materiais

de isolamento sejam atingidos pelo líquido e entrem em colapso, resultando no desbalanceamento térmico ou mesmo no desligamento da cuba.

Além disso, temperaturas solidus extremamente baixas (684°C) [40] podem estar presentes quando refratários de alta alumina entram em contato com eletrólitos ácidos, que podem chegar às camadas mais inferiores do catodo através de trincas e aberturas nos blocos de carbono, resultando, algumas vezes, no desligamento prematuro da cuba.

4.1.4.1 Mecanismo de desgaste:

Formação de “sais cristalinos”, resultantes da reação do banho eletrolítico com os refratários densos abaixo dos blocos catódicos.

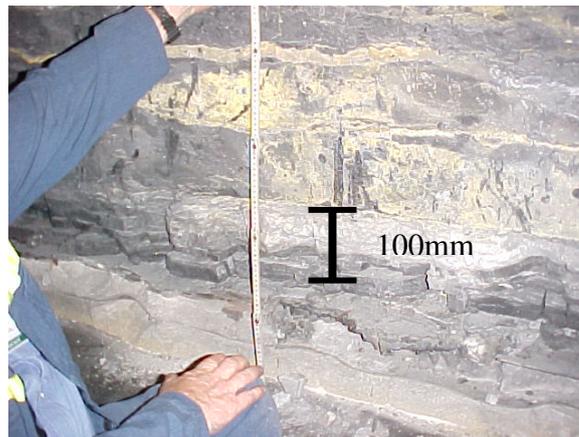


Figura 4.6 Formação de “sais cristalinos” nos refratários logo abaixo do bloco catódico (100mm de altura).

4.1.4.2 Alteração Sugerida:

Os ensaios de ataque de criolita conduzidos por Bonadia e Pandolfelli [37] em materiais de diferentes fornecedores e composições de sílica se mostraram coerentes com os resultados apresentado por Siljan e outros [45], onde se verifica uma melhor eficiência de materiais com alto teor de sílica em barrar a penetração de eletrólito. Há, entretanto, um teor máximo para o SiO_2 (em torno de 80% a 85% em pesos), a partir do qual a resistência a criolita começa a diminuir [46]. Refratários com razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ menor do que 0,05 foram

testados e sofreram total infiltração pelo banho, praticamente da mesma forma que os materiais de alta alumina. A Figura 4.7 apresenta o resultado dos ensaios de ataque de criolita conduzido por Bonadia em dois refratários distintos: (A) com teor de alumina igual ou superior a 55%, (atualmente empregado no revestimento de cubas na planta de Poços de Caldas); (B) com baixo teor de alumina, potencial fornecedor para o revestimento de cubas. Como pode ser observado, o refratário com alto teor de sílica (baixo teor de alumina) apresentou melhor resistência ao ataque de criolita em relação ao outro material.

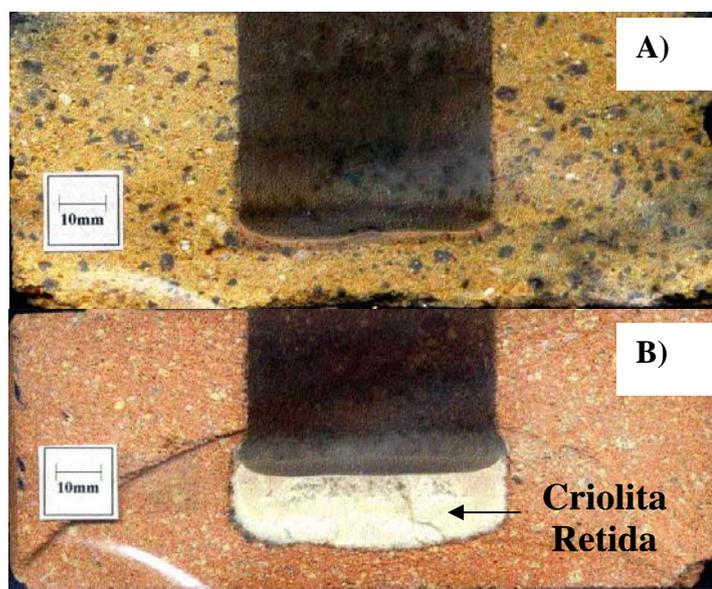


Figura 4.7 Ensaio de ataque de criolita em refratários densos (A) com alto teor de alumina, onde toda a criolita infiltrou-se na estrutura do refratário, demonstrando a ineficiência de retê-la; (B) com alto teor de sílica, onde toda a criolita ficou retida e não houve penetração no interior do material [37].

4.1.5 Penetração de banho eletrolítico e/ou metal no interior do catodo

Durante o pré-aquecimento, antes da adição de banho e metal líquido, o catodo é gradualmente aquecido até a sua temperatura de trabalho. Neste processo, até aproximadamente 500°C, a pasta fria (massa de socar plástica) é

capaz de absorver a expansão dos blocos de carbono. Após essa temperatura, a pasta fria torna-se rígida e apresenta um certo grau de retração, fato que também pode contribuir para a abertura de trincas e vãos entre os blocos catódicos (item 6 da figura 4.1).

Grandes variações cíclicas de temperatura (e.g. na faixa de 950 a 1100°C) podem ser observadas no início de operação das cubas devido a um controle operacional inadequado. Durante o aquecimento, a expansão térmica dos materiais é acomodada por deformações não só elásticas (carcaça metálica), mas também irreversíveis (carcaça e material isolante), as quais não se restauram durante o resfriamento e contribuem para o aparecimento de vazios no revestimento [37].

Além disso, infiltrações observadas nas regiões preenchidas pela massa plástica podem estar relacionadas a:

1. Problemas de aplicação do material, tais como, compactação insuficiente que leva a baixa resistência mecânica e elevada porosidade;
2. Compactação excessiva que provoca laminação;
3. Propriedades intrínsecas da massa como elevada retração durante o cozimento, que pode resultar na abertura de vãos [37].

Para evitar a penetração de banho e metal no interior do revestimento, é fundamental que a escolha dos materiais e as técnicas de montagem e operação de pré-cozimento e partida de cuba sejam adequadas. Além disso, é fundamental que a operação da cuba seja isenta de grandes distúrbios como o aumento ou redução brusca de temperatura do banho eletrolítico, a fim de evitar a formação de trincas por choque térmico nos materiais de revestimento ou retração excessiva da pasta fria, conforme descrito no item C da seção 2.1.2.

4.1.5.1 Mecanismo de desgaste:

Penetração de banho e/ou metal por problemas operacionais (pré-cozimento, partida da cuba e operação), ocasionando a laminação do catodo e formação do carbeto de alumínio (Figura 4.8).



Figura 4.8 Laminação do bloco catódico ocasionada pela infiltração de metal em seu interior e formação do carbeto de alumínio.

4.1.5.2 Alteração Sugerida:

Para minimizar os riscos de penetração de metal e banho no interior do revestimento de cubas, é fundamental a utilização de pasta fria com baixa retração térmica ($< 0,2\%$), associada a uma boa socagem desta massa plástica.

Além disso, é necessário que o ciclo de pré-cozimento seja executado de forma a evitar a rápida evolução dos gases ligantes, o que ocasionaria rápida retração da pasta fria e resultaria na abertura de poros ou fendas por onde o metal e banho poderão infiltrar para o interior do revestimento.

Mais uma vez, deve-se evitar grandes variações cíclicas de temperatura (e.g. na faixa de 1000°C) principalmente na etapa de partida de cuba. Os maiores gradientes térmicos no interior dos blocos catódicos estão presentes nas etapas de pré-cozimento e partida de cuba. Tanto o aquecimento

excessivo quanto o resfriamento da temperatura de banho eletrolítico podem resultar em expansão e retração volumétrica dos materiais. A falta de materiais compressíveis pode resultar no aparecimento de trincas internas nos blocos catódicos durante o aquecimento excessivo ou então a abertura de fendas ou vãos durante o resfriamento.

Neste contexto, as práticas operacionais de pré-cozimento, partida e operação de cuba devem ser bem controladas para evitar o desbalanceamento térmico da cuba e evitar danos irreparáveis ao revestimento de cubas.

4.1.6 Esfoliação e Oxidação no Revestimento Superior

Como descrita no item J da seção 2.1.2, a deficiência de proteção dos blocos laterais de carbono contra a ação do ar favorece o seu desgaste por reação de oxidação. Esta exposição é cíclica e contínua, uma vez que a cada 2h, um dos lados do revestimento lateral superior da cuba eletrolítica é exposto ao ar durante a adição de alumina. Uma outra fonte possível de entrada de ar no interior dos materiais de revestimento de cubas ocorre pelos bocais de saída das barras coletoras da carcaça metálica.

Um mecanismo adicional de desgaste nos blocos laterais que geralmente ocorre em conjunto com a oxidação é a esfoliação por ação do sódio, conforme apresentado no item Q, seção 2.1.2. A esfoliação pode ser verificada principalmente em blocos laterais amorfos e na região da pasta fria.

Nas cubas analisadas, estes dois mecanismos ocorreram pela deficiência de proteção à oxidação e esfoliação dos blocos laterais de carbono (item 7 da figura 4.1). A deteriorização progressiva dos blocos laterais aumenta a exposição da carcaça ao banho eletrolítico e metal. Dependendo do grau de exposição, pode ocasionar falha da cuba por vazamento de banho e/ou metal.

4.1.6.1 Mecanismo de desgaste:

Esfoliação e/ou Oxidação progressiva no revestimento superior (blocos de carbono) por falta de proteção dos blocos de carbono e da pasta fria em relação a exposição ao ar e ao banho eletrolítico (Figura 4.9). A entrada de ar pode ocorrer por dois caminhos distintos:

1. Pelo revestimento lateral superior, no momento em que a cuba é alimentada com alumina e a região é exposta a entrada de ar;
2. Quando a camada de alumina sobre o deck plate não é suficiente para uma boa selagem e proteção do catodo do contato com o meio externo;
3. Pelo isolamento deficiente da região por onde as barras coletoras deixam a cuba (Figura 4.10).

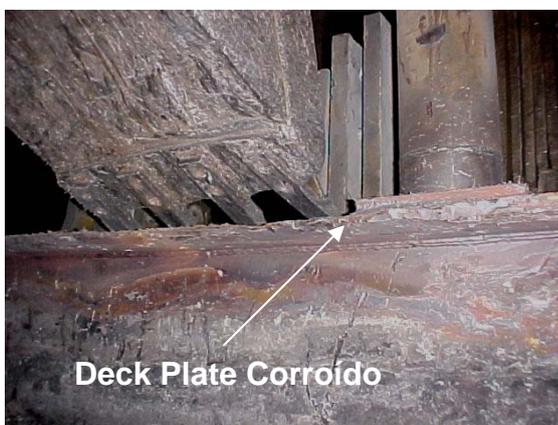


Figura 4.9 Efeito da esfoliação na carcaça da cuba. Notar a degradação da chaparia ocasionada pelo efeito da esfoliação e oxidação.



Figura 4.10 Região exposta da barra coletora a entrada de ar para o interior do revestimento de cubas (a) condição ideal, (b) falta de material refratário de preenchimento.

4.1.6.2 Alteração Sugerida:

Para minimizar os riscos de oxidação e esfoliação dos blocos laterais é necessário a formação de uma aresta (banho eletrolítico solidificado) consistente sobre os blocos laterais, por meio do controle químico do banho (relação NaF/AlF_3) e um controle operacional onde se evite a ocorrência de efeito anódico prolongado. O efeito anódico é um fenômeno que ocorre todas as vezes que a concentração de alumina dissolvida no banho é insuficiente para a eletrólise. Quando isto ocorre, gases provenientes de reações químicas secundárias (CF_4 , C_2F_6) aumentam a resistência à passagem de corrente elétrica na cuba, resultando num aumento de voltagem de operação de 5V para valores acima de 8V. Este aumento de resistência gera calor no interior da cuba, dissolvendo a proteção natural de banho solidificado sobre os blocos laterais e os expondo ao contato direto com o banho e metal líquido. O efeito anódico só é evitado mediante a concentração adequada de alumina no banho eletrolítico (2-4% em peso).

Além do aspecto operacional, a seleção e uso de materiais mais resistentes a reações por oxidação e esfoliação podem retardar o desgaste dos blocos

laterais. Dentre estes materiais, destacam-se os blocos fabricados a partir de carbetos de silício. Outra alternativa é utilizar blocos catódicos de maior condutividade térmica, como por exemplo os blocos constituídos de 100% grafite. Estes apresentam uma condutividade térmica de 20-45W/K.m, enquanto que os blocos tradicionalmente utilizados (30% grafite) este valor se encontra na faixa de 8-10W/K.m.

4.1.7 Excesso de isolamento na cabeceira

A presença de lajota refratária na região de cabeceira da cuba (item 8 da Figura 4.1) e a utilização de materiais de carbono de baixa condutividade térmica (8-10W/K.m) não permitiram uma perda de calor suficiente para que parte a solidificação de parte do banho eletrolítico a ponto de proteger os blocos laterais de carbono do contato direto com o banho eletrolítico líquido e metal. Apesar de não ser classificada como um material isolante, a lajota refratária posicionada entre o bloco de carbono e a carcaça gerou uma barreira física à troca de calor com o meio externo.

A maior dificuldade de troca térmica, como anteriormente mencionado, deixa os blocos laterais mais vulneráveis ao ataque do banho eletrolítico e metal, aumentando desta forma a sua degradação até culminar no vazamento de metal nesta região, obrigando o desligamento prematuro da cuba (Figura 4.11).

Este mecanismo, juntamente com a formação de trincas no interior dos blocos catódicos, foram considerados como sendo os principais motivos que levaram a falha prematura da cuba e conseqüentemente a diminuição da vida útil do catodo.

4.1.7.1 Mecanismo de desgaste:

Há dois mecanismos presentes neste tipo de desgaste:

- Reações eletroquímicas que resultam na formação de carbeto de alumínio quando os blocos de carbono ficam expostos ao metal líquido e banho eletrolítico, num processo de desgaste por corrosão;
- Mecanismo de desgaste por abrasão devido a movimentação de metal e banho eletrolítico no interior da cuba por efeito de campo magnético.

Estes dois mecanismos são mais agressivos se não há uma proteção natural do revestimento lateral a partir da formação de banho solidificado (denominado aresta) nesta região.



Figura 4.11 Degradação severa do bloco de carbono na cabeceira da cuba (dos 127mm originais de espessura, restaram apenas 30mm)

4.1.7.2 Alteração Sugerida:

Para preservar o revestimento lateral do contato direto com o banho eletrolítico e metal líquido, é fundamental um balanço térmico adequado para que a perda de calor nesta região seja suficiente para a formação de uma camada de banho solidificado sobre os blocos de carbono laterais. A perda de calor em demasia significa perda de energia para a produção de alumínio e necessidade de compensar esta perda com mais potência para operar a cuba

de forma estável. Isto pode representar um aumento considerável no custo de produção do alumínio, uma vez que energia representa em torno de 60% do custo total.

Portanto, é necessário conhecer o impacto dos diferentes materiais empregados nas laterais e cabeceira da cuba, através de simulações de balanço térmico considerando os principais parâmetros de operação da cuba (amperagem, voltagem) e da construção do catodo (presença de aletas para maior troca térmica da carcaça com o meio externo, espessura dos blocos laterais, etc).

O balanço térmico foi avaliado utilizando um software de propriedade da Alcoa, que por razões de direitos autorais, não serão apresentados neste trabalho. As análises post-mortem e simulações de balanço térmico apontam a necessidade de aumentar a troca de calor na região das cabeceiras e laterais para que uma aresta mais consistente seja formada. A melhor forma encontrada foi a substituição de blocos laterais e de cabeceira de semi-grafíticos por 100% grafite, a retirada da lajota refratária e a colocação de mais aletas para aumento de troca térmica com o meio externo.

Uma outra possibilidade para proteger e minimizar a degradação do revestimento via formação de Al_3C_4 seria a utilização de carbetos de silício (mais resistente à criolita do que o carbono). Apesar de mais adequado, o carbeto de silício (SiC) ligado a nitreto de boro (Si_3N_4), apresenta uma condutividade térmica menor do que os blocos 100% grafite (18W/K.m versus 20-45W/K.m, respectivamente), o que de certa forma dificulta a formação da camada protetora de banho congelado sobre o revestimento lateral. Além disso, o custo dos blocos de carbeto de silício é maior em relação aos blocos de carbono.

Novos estudos para a melhora de desempenho dos materiais de grafite, estão sendo avaliados no sentido de reduzir a deterioração dos materiais quando expostos ao contato com o metal e banho eletrolítico. Dentre eles, o recobrimento superficial com diboreto de titânio (TiB_2), combinado ou não com alumina coloidal, tem sido avaliado [47].

4.1.8 Degradação dos Materiais Isolantes.

Os isolantes apresentam, em geral, baixa resistência ao ataque de criolita devido ao seu alto nível de porosidade (>70% em volume). Como a penetração de banho eletrolítico através dos blocos catódicos ocorre devido à intercalação do sódio no carbono, o contato entre bloco de carbono e material isolante pode resultar em alterações nas propriedades isolantes do material a medida em que este é atacado pelo sódio (item 9 da figura 4.1).

O aumento da condutividade do material em questão pode resultar no aumento de perda de calor pela região adjacente aos blocos catódicos. Como abordado no item 4.1.3, o gradiente de temperatura no interior dos blocos catódicos pode resultar em tensões térmicas superiores a tensão de fratura do material, resultando na geração e propagação de trincas por onde o metal e banho criolítico irão penetrar até atingir a região das barras coletoras, comprometendo a vida útil do catodo.

Por outro lado, o excesso de isolamento no lado adjacente aos blocos catódicos e na região inferior do catodo pode ser perigoso, uma vez que as propriedades mecânicas dos materiais isolantes dispostos na região de maior temperatura serão deterioradas, assim como as maiores isoterms nesta região permitirão uma maior percolação dos componentes do banho para o interior do catodo.

Novamente, o balanço térmico é fundamental para o projeto e construção da cuba. Se por exemplo ocorrer degradação do isolamento por penetração de metal ou banho criolítico, a maior perda de calor nesta região pode resultar na formação de material solidificado em excesso (aresta) ou até mesmo resfriar o catodo a tal ponto que haja a formação de um composto de alumina e banho eletrolítico sedimentado. Para reverter este problema, é necessário aumentar a geração de calor no interior da cuba, através do aumento da resistência e voltagem de operação. O efeito desta ação é geralmente a perda de proteção dos blocos laterais (mudança de fase da criolita de sólido para líquido) e maior exposição dos materiais de carbono ao ataque corrosivo do banho criolítico e metal líquido.

Portanto, é necessário alcançar o balanço térmico adequado para que os materiais de revestimento sejam protegidos adequadamente dos ataques por corrosão eletroquímica e abrasão por movimentação do metal e banho criolítico, buscando o equilíbrio entre proteção do catodo e redução das perdas de calor.

No caso em questão, verificou-se que o material isolante sofreu degradação por ataque dos componentes do banho criolítico por não ter sido isolado dos materiais a base de carbono. A ausência de uma barreira física entre o carbono e os isolantes fez com que o sódio penetrasse na estrutura porosa dos isolantes, degradando, desta forma, suas propriedades [Figura 4.12 (a)].

Outra constatação foi que a camada superior do material isolante sofreu forte degradação após ataque por componentes do banho eletrolítico, conforme Figura 4.12, item b. Como pode ser observado, a camada inferior de material isolante ficou praticamente intacta, enquanto que a camada logo acima foi totalmente deformada e comprimida. A mudança de coloração de marrom claro (condição normal) para cinza é um indicio que houve reação do material com os componentes do banho eletrolítico.

A degradação da camada superior do material isolante e o material preservado na camada inferior é um comportamento típico dos catodos. Segundo Sorlie e Øye [3], enquanto a camada superior sofre ataque pela percolação do banho eletrolítico no interior do revestimento no período aproximado de 24 meses, a camada inferior de isolante demora mais de 4 anos para degradar-se pelo mesmo processo. A explicação para esta diferença de comportamento está associada a mudança da isoterma de congelamento do banho eletrolítico que, por perder mais calor ao danificar a camada superior de material isolante, tenderá a atingir a temperatura *solidus* numa região acima do local onde a camada inferior de material isolante foi instalado.

4.1.8.1 *Mecanismo de desgaste:*

A degradação ocorre pela exposição dos materiais isolantes ao banho eletrolítico percolado no interior do revestimento do catodo. Variações bruscas

de temperatura de banho eletrolítico podem favorecer o aparecimento de trincas, conforme descrito no item 4.1.5 e acelerar ainda mais o processo de percolação de banho eletrolítico e metal no interior do revestimento.

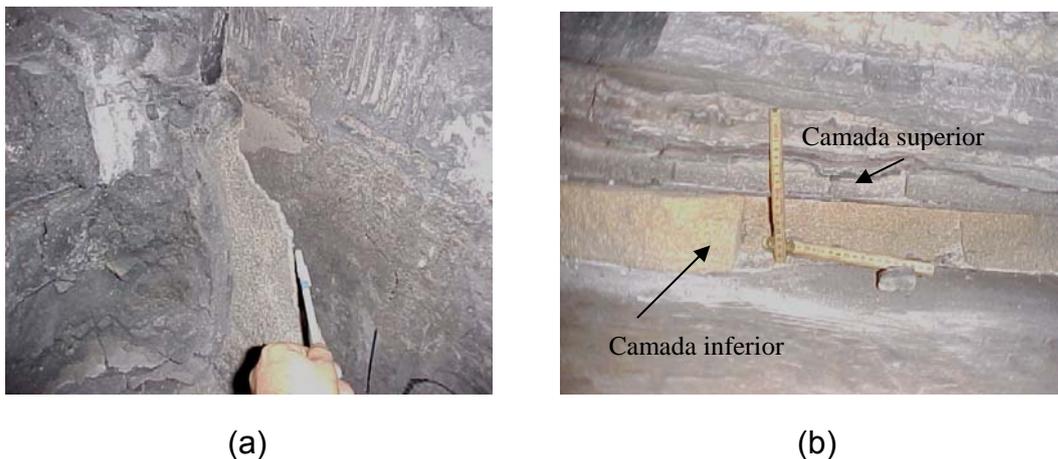


Figura 4.12 Degradação do isolante pela reação com os vapores de sódio. (a) presença de cristais de banho criolítico solidificado e em contato com o material isolante danificado na lateral da cuba, adjacente ao bloco catódico; (b) camada de isolante inferior em bom estado e camada superior degradada.

4.1.8.2 Alteração Sugerida:

Para minimizar o processo de degradação dos materiais isolantes, a premissa básica é evitar ou postergar o máximo possível o seu contato com os componentes do banho eletrolítico.

Para tal, é necessário evitar o contato direto entre o material contendo carbono e o material isolante. Como descrito na seção 2.1.2, item Q, materiais a base de carbono (principalmente os amorfos ou antracíticos) são percolados pelo sódio metálico. O processo de transporte destes íons no material a base de carbono para a camada isolante ocorre naturalmente por difusão, uma vez que os dois materiais estão interconectados. Portanto, é necessário criar uma barreira física à passagem dos componentes do banho eletrolítico para proteger o material isolante. Uma solução é o uso de lajotas refratárias densas, com teor de sílica relativamente alto.

Além disso, deve-se considerar a utilização de diversas camadas de proteção localizadas entre os blocos catódicos e os materiais isolantes a fim de barrar ou reduzir a velocidade de penetração do banho eletrolítico. Existem no mercado alguns materiais para este propósito, como, por exemplo, materiais particulados combinados ou não com tijolos refratários densos e isolantes, denominadas de barreira seca, combinados ou não com chapas de aço, folhas de grafite e placas de vidro.

A condição da carcaça metálica também deve ser considerada. A deformação plástica ou permanente deste material mediante solicitações de esforços repetitivos sob altas temperaturas pode resultar na formação de fendas, por onde o metal e banho eletrolítico irão infiltrar para o interior do revestimento.

O bloco catódico também pode influenciar substancialmente a velocidade de degradação dos materiais isolantes. Blocos amorfos (antracíticos) apresentam uma maior percolação dos componentes do banho do que em relação aos blocos de microestruturas mais organizadas, e.g. semi-grafíticos ou grafitizados. Neste sentido, estes últimos são mais recomendados para minimizar os riscos de degradação do material isolante por retardar ou minimizar o processo de percolação do banho no revestimento interno do catodo.

4.1.9 Trincas nos blocos por diferença entre coeficiente de expansão térmica (bloco catódico x concreto SiC)

Devido a propriedade física do aço, as barras coletoras podem gerar tensões por expansão térmica nas etapas de pré-cozimento, partida e operação da cuba. O material ligante das barras coletoras nos blocos catódicos deve absorver parte das tensões geradas pelo aumento de temperatura para evitar a formação de trincas no interior dos blocos catódicos.

O projeto de catodo geralmente utiliza o conceito de bloco catódico unitário, atravessando toda a extensão da cuba, com barras coletoras separadas em

seu interior (geralmente 2 ou 4 barras por bloco catódico). Esta montagem permite o movimento da barra coletora nos dois sentidos – interno e externo – quando o catodo é submetido a condições operacionais a elevadas temperaturas, combinadas com os efeitos de intercalação de sódio no interior dos blocos catódicos.

Se, por algum motivo, a barra coletora é engastada pelos refratários, a única alternativa para que a barra possa aliviar as tensões geradas por expansão volumétrica e intercalação do sódio no bloco catódico é através do deslocamento do bloco (item 11 da figura 4.1). Por isso, é importante que as duas barras coletoras em um mesmo bloco sejam separadas por um material que tenha condições de absorver este deslocamento, como por exemplo, o material a base de carbono. Entretanto, se por algum motivo o deslocamento para o interior é desfavorecido, uma tensão maior do que a tensão de fratura do bloco catódico pode ser gerada, resultando em trincas na posição transversal ao bloco. Tais trincas iniciam-se na parte inferior do bloco e podem se propagar até a superfície do catodo.

Por esta razão, é necessária a utilização de pastas de preenchimento no vão de blocos compressíveis promovendo condições suficientes para absorver as tensões geradas pela dilatação volumétrica das barras. Da mesma forma, o deslocamento no sentido externo deve também ser absorvido por materiais compressíveis.

No caso em questão, a utilização do concreto de carbetto de silício como material de preenchimento no lado externo a barra coletora restringiu significativamente o alívio de tensões da barra mediante dilatação térmica. Como o deslocamento no sentido interno não foi suficiente para reduzir a tensão a níveis inferiores a tensão de ruptura do bloco catódico, houve a formação de trincas horizontais na região transversal entre a barra coletora e bloco catódico (Figura 4.13).

Um outro mecanismo associado a perda de resistência mecânica dos blocos é a deformação por fluência na barra coletora (deformação por aumento de temperatura). A nucleação e propagação de trinca neste caso ocorre com

maior facilidade, reduzindo a restrição ao movimento pelo contato entre o carbono e a barra coletora e favorecendo a propagação da trinca de forma catastrófica.

4.1.9.1 Mecanismo de desgaste:

Tensões termomecânicas geradas na interface bloco catódico e barra coletora resultando na concentração de forças compressivas na região próxima a superfície superior da barra coletora, no interior do bloco catódico. A fratura no interior do bloco catódico ocorrerá se a tensão compressiva exceder a tensão de ruptura do material. As áreas mais vulneráveis a ocorrer este tipo de fratura são nos cantos, onde há maior concentração de tensões e forças compressivas.

O engastamento do bloco gerado a partir do contato deste com o concreto de SiC também colaborou para o surgimento de trincas internas no bloco catódico, resultado do contato de materiais de diferentes coeficientes de expansão térmica.

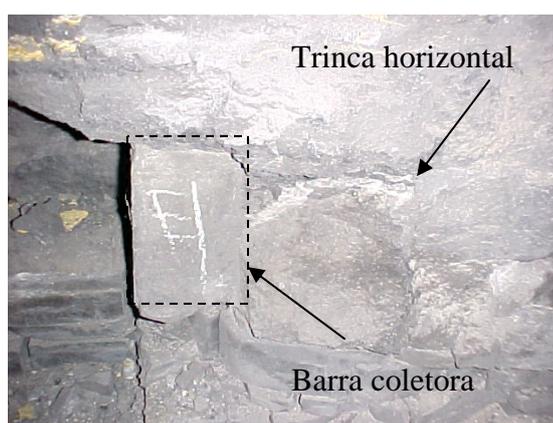


Figura 4.13 Degradação do isolante pela reação com os vapores de sódio. Este tipo de trinca é conhecido como “shear stress failure”.

4.1.9.2 Alteração Sugerida:

Para minimizar os riscos de formação de trincas internas nos blocos catódicos na região da barra coletora, é necessário projetar a barra de forma a evitar cantos vivos (90°), bem como utilizar uma junta compressível que permita absorver a expansão das barras coletoras e do bloco catódico. Tal expansão é gerada pelo aumento de temperatura no momento em que a cuba é pré-aquecida ou colocada em operação.

Outro ponto a ser considerado é a distância da barra coletora em relação à altura do bloco catódico. Não há uma regra a ser seguida, mas a literatura menciona que quanto maior for esta diferença, maior será o ponto de ancoragem do conjunto e menor será a possibilidade de ocorrer a penetração de metal na barra coletora em função da abertura de trincas internas nos blocos [3]. A Figura 4.14 apresenta uma ilustração desta hipótese.

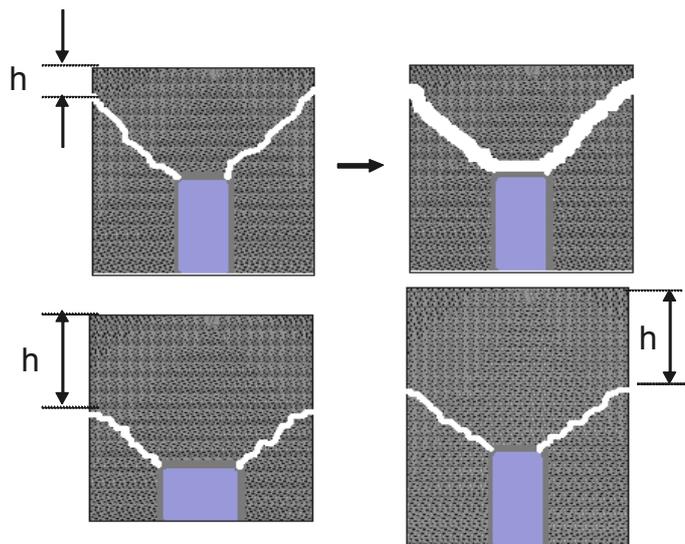


Figura 4.14 A maior distância (h) do bloco catódico em relação à barra coletora pode evitar falhas catastróficas por descolamento de parte do bloco ou infiltração de metal na barra coletora através das trincas geradas por tensões termomecânicas entre barra e bloco catódico [3].

Para evitar a formação de trincas por diferença de coeficiente de expansão térmica dos materiais, é necessária uma análise cuidadosa dos locais onde estes serão instalados na cuba. No caso em questão, deve-se substituir o

concreto de SiC por uma pasta moldável a base de carbono (pasta fria), a fim de permitir a expansão do conjunto bloco-barra coletora e aliviar parte das tensões termomecânicas geradas neste conjunto quando a cuba é colocada em serviço.

A melhor forma de minimizar ou evitar a formação de trincas é através do ajuste da geometria do corte do bloco por onde a barra coletora será instalada, através da combinação de deslocamentos termomecânicos do material selante, bloco catódico e barra coletora.

Em suma, as autópsias realizadas permitiram a identificação dos principais mecanismos de falha do catodo bem como apontar soluções no sentido de obter melhores resultados de vida útil. Os fatores mais evidentes que levaram ao desligamento prematuro da cuba foram o excesso de isolamento na região das cabeceiras e a formação de trincas no interior dos blocos catódicos. Ainda foi detectado o erguimento do catodo (heaving) pela penetração de metal nas trincas do catodo e pela reação química do banho eletrolítico com os materiais refratários (sais cristalinos). Houve também registros de oxidação e esfoliação na região superior do revestimento, próximo ao deck plate da cuba.

As mudanças sugeridas incluem a troca de materiais como, por exemplo, os blocos laterais de 30% grafite para 100% grafite, as lajotas refratárias com alto teor de alumina por materiais com alto teor de sílica, a inserção de novos materiais, como o tijolo de carbetto de silício no revestimento lateral superior e a conversão dos blocos catódicos de 30% grafite para grafitizados. Devido a magnitude da mudança, para os blocos catódicos será apresentado um estudo detalhado de suas propriedades, resistência ao choque térmico, desempenho operacional e do material e por fim a análise de viabilidade econômica que justifique a conversão do bloco tradicional (30% grafite) para grafitizado. Um resumo das principais evidências e sugestões de alteração de projeto será apresentado a seguir (4.2).

Nos capítulos 4.3 e 4.4, serão apresentados os resultados do estudo de duas práticas fundamentais para a obtenção de uma vida útil superior do revestimento da cuba: as etapas de pré-cozimento e partida de cubas.

4.2 Blocos Catódicos para o Revestimento de Cubas

4.2.1 Escolha do Bloco Catódico

As autópsias conduzidas em algumas cubas utilizando blocos semi-grafíticos (30% grafite), apresentadas na seção 4.1 mostraram a presença de trincas e alguns desgastes ocasionados por corrosão. Como descrito nesta mesma seção, a utilização de blocos grafitizados possibilitou condições favoráveis ao não aparecimento de trincas no catodo.

De fato, as melhores propriedades dos blocos grafitizados são atribuídas ao arranjo da estrutura molecular, conferindo ao produto uma baixa resistividade elétrica e térmica [51], dificultando a geração de gradientes térmicos que possam vir a ocasionar trincas por tensões térmicas. Além disso, este tipo de bloco permite às cubas uma redução significativa na perda catódica e voltagem de operação, além de propiciar condições favoráveis ao aumento de amperagem.

Por outro lado, os blocos grafitizados apresentam menor resistência a abrasão, o que os tornam mais susceptíveis ao ataque do metal as forças cisalhantes [47] impostas pelo metal em movimento. Isto causa maior desgaste em relação aos blocos semi-grafíticos e antracita. Borges e Baker [52] descrevem os mecanismos de desgaste por erosão dos blocos catódicos.

- **Erosão Mecânica:** Este mecanismo é causado pela movimentação do metal que desgasta a mesa de blocos. As cubas de elevada amperagem e com barramentos laterais são mais vulneráveis a este tipo de erosão.
- **Desgaste Químico:** Proveniente da reação do alumínio com o carbono do bloco, formando o carbeto de alumínio (Al_4C_3). Como a solubilidade do carbeto de alumínio é muito maior no eletrólito do que no metal, o mesmo se dissolve rapidamente quando exposto ao banho criolítico, expondo uma nova superfície de carbono para a continuidade das reações químicas.
- **Reações Eletroquímicas:** A presença de alumínio líquido nos poros abertos dos blocos catódicos associada à corrente elétrica, leva à formação de Al_4C_3 . Quanto maior a densidade de corrente, mais

intensas serão as reações. Assim com o desgaste do bloco, aumenta a densidade de corrente e a intensidade das reações. O carbeto de alumínio, por um processo de esfoliação, desprende-se do bloco, expondo uma nova superfície do grafite para a continuidade da reação eletroquímica, com conseqüente perda de material.

Alternativas como recobrimento superficial com diboreto de titânio (TiB_2), combinado ou não com alumina coloidal, estão sendo testadas para reduzir a deterioração dos materiais ricos em grafite [47]. Adicionalmente pode-se aumentar a resistência elétrica nas extremidades do bloco, mas isto levaria a uma maior perda catódica, ou seja, maior consumo de energia. Como o processo de desgaste dos blocos é algo ainda inevitável, uma outra solução seria aumentar a massa de carbono a ser consumida através do aumento da altura do bloco [52].

Através de um estudo de balanço térmico utilizando um software de propriedade da Alcoa, foi constatado que cubas utilizando blocos catódicos semi-grafíticos (30% grafite) apresentam a isoterma crítica ($850^\circ C$) no interior do bloco. Como descrito na seção 4.1.3, a formação de trincas anguladas (45°) está associada as tensões geradas por choque térmico no interior dos blocos catódicos. Este tipo de material, por apresentar uma condutividade térmica menor que o bloco grafitizado [$10W/K.m$ versus $140W/k.m$], apresenta maior vulnerabilidade a formação deste tipo de trinca. A mesma simulação foi realizada alterando somente o bloco de semi-grafítico para grafitizado. Esta modificação alterou o perfil da isoterma crítica, localizando na região fora do bloco catódico.

Esta simulação confirma os resultados de autópsia da cuba com bloco grafitizado, descrito em detalhes na seção 4.2.2, uma vez que não foi detectada nenhuma trinca angulada (45°) nestes blocos. Isto significa uma real possibilidade de aumento de vida útil das cubas, visto que a formação de trincas 45° e a decorrente fragilização do catodo foram apontados como uma das causas principais da redução de vida útil das células eletrolíticas da Alcoa

Alumínio S.A., unidade Poços de Caldas. Os resultados da simulação do balanço térmico não estão apresentados neste trabalho por questão de direitos autorais da empresa.

4.2.2 Determinação do Gradiente Térmico Necessário para a Formação de Trincas nos Blocos Catódicos

A constante solicitação dos materiais refratários, em particular os blocos catódicos, a condições severas de gradiente térmico sugere que é praticamente impossível evitar a nucleação de trincas por choque térmico neste material.

Segundo Hasselman e Heller [51], a forma comum de trincas é do tipo quase planar, paralelo a superfície quente e perpendicular ao gradiente térmico. Os autores ainda citam o modelo de Kienow como sendo o comumente utilizado para calcular o gradiente térmico necessário para a fratura do material (Equação 4.3). Para uma quantificação estimada, esta equação será adotada para o cálculo do gradiente térmico teórico para a nucleação e propagação de trincas no interior dos blocos catódicos.

$$R' = \frac{\sigma_f}{\alpha \times E} \times k \times (1 - \nu) \quad (4.3)$$

Onde:

R' = Parâmetro de resistência ao choque térmico (W/m)

σ_f = tensão de fratura (MPa)

ν = Razão de Poisson

α = Coeficiente de Expansão Térmica (K^{-1})

E = módulo de Young (MPa).

k = condutividade térmica (W/m.K)

Para o cálculo teórico do parâmetro de resistência ao choque térmico (R') necessário para iniciar a fratura do bloco catódico, foram considerados

informações de alguns fornecedores de blocos catódicos existentes no mercado. A tabela 4.1 apresenta estes dados e o cálculo.

Tabela 4.1 Cálculo teórico para o início de fratura dos blocos catódicos de diferentes materiais e fornecedores existentes no mercado.

Parâmetro	unidade	Blocos 30% grafite		Blocos Grafitados
		A	B	C
Tensão de fratura	MPa	8,1	8	10
Módulo de elasticidade	MPa	8400	9100	7500
Expansão Térmica (950°C)	10^{-6} K^{-1}	2,5	2,3	3,8
Condutividade Térmica	W/K.m	11,5	11,5	11,5
Número de Poisson		0,25	0,25	0,25
Parâmetro de Resistência ao Choque Térmico	10^3 W/m	3,33	3,30	31,6

Como pode ser observado na tabela 4.1, o parâmetro de resistência ao choque térmico (R') é cerca de dez vezes maior nos blocos grafitizados em relação aos blocos 30% grafite. Isto significa que os blocos grafitizados são menos vulneráveis a formação e propagação de trincas quando exposto a uma variação brusca de temperatura.

Para prevenir o início da fratura nos blocos catódicos, é necessário uma análise das propriedades que possam maximizar o valor de R' . Segundo Hasselman [51], a escolha de um material refratário para determinado fim baseia-se nos princípios de reações químicas e equilíbrio de fases. Como os valores de expansão térmica dependem da composição e razão de Poisson foi considerada constante, as demais propriedades tensão de fratura (σ_f), módulo de Elasticidade (E) e condutividade (k) devem ser devidamente selecionadas para que o valor da resistência ao choque térmico (R) possa ser melhorado.

Em outro estudo a respeito do comportamento de fratura dos blocos catódicos, Allard e outros [53] testaram diferentes tipos de blocos catódicos compostos de vários materiais, desde o amorfo (0% grafite) até o grafitico (100% grafite) e o grafitizado (100% grafite tratado a altas temperaturas) e calcularam o início de propagação da trinca em cada material através do cálculo da emissão acústica utilizando sensores apropriados na determinação da curva R. Para a determinação da curva R, foi utilizado a técnica do SENB (single-edge notched beam).

Os autores concluíram que a presença de grafite aumenta a energia de fratura do bloco catódico por desviar a trajetória da trinca, o que é um mecanismo de tenacificação do material.

Entende-se por energia de fratura a medida da quantidade de energia que é consumida por um material durante a propagação da trinca [54]. Este mecanismo está associado a microestrutura do material devido a formação de micro-trincas, desvio ou ramificações de trincas, fricção, etc.

Os resultados do parâmetro de resistência ao choque térmico (R') e o mecanismo de tenacificação decorrente da presença de grafite na microestrutura sugere a utilização de blocos grafitizados e maiores tempos de pré-cozimento para diminuir a taxa de pré-cozimento, prevenindo assim o aparecimento de trincas e conseqüentemente danos no catodo.

4.2.3 Autópsia da Cuba Piloto Utilizando Blocos Grafitizados.

A autópsia conduzida na cuba com bloco grafitizado ocorreu de forma programada, visando avaliar o seu desempenho e condição geral de catodo para que a decisão de conversão dos blocos catódicos de 30% grafite para grafitizado fosse efetuada com maior embasamento técnico.

Para quantificar a magnitude que este desligamento programado proporcionou, é importante ressaltar que a vida útil do catodo foi de 581 dias, enquanto que o potencial de vida útil total era de no mínimo 2000 dias.

A amperagem alvo no momento em que a cuba foi desligada era de 125,10 kA. Durante a operação da cuba, não houve registros de avermelhamentos de carcaça ou vazamento de eletrólito ou metal. Em termos de eficiência de corrente, esta cuba apresentava alto desempenho e uma voltagem de operação cerca de 0,141V menor em relação à média de outras cubas da Sala de Cubas. O projeto de catodo foi idêntico às cubas revestidas na mesma época, com exceção ao uso de blocos catódicos grafitizados ao invés de blocos tradicionais 30% grafite.

4.2.3.1 Informações Gerais da Cuba com Blocos Grafitizados

Esta cuba apresentou pequenos desvios operacionais, sendo o descontrole de temperatura de banho eletrolítico ocorrido em 03/11/2003, o mais relevante (Figura 4.15). Nesta data, a temperatura atingiu 1050°C (alvo de 953°C) devido ao descontrole do nível de banho na cuba (14cm de coluna de banho, sendo o alvo de 24cm).

A contaminação de ferro no metal ocorreu em dois eventos, com valores de 0,17% e 0,22%, conforme apresentado na Figura 4.16, contudo, sem nenhuma correlação aparente com o descontrole de temperatura de banho eletrolítico. Estes dois eventos podem estar associados com alguma contaminação externa ou erro de análise química.

A Figura 4.17 apresenta os resultados de perda catódica, com algumas variações no período analisado, possivelmente devido à presença de banho solidificado na superfície do catodo (aumento de resistência à passagem de corrente) ou algum desvio na medição destes valores. O coeficiente de variação da passagem de corrente nas barras coletoras (Figura 4.18) foi classificado como sendo aceitável (13%).

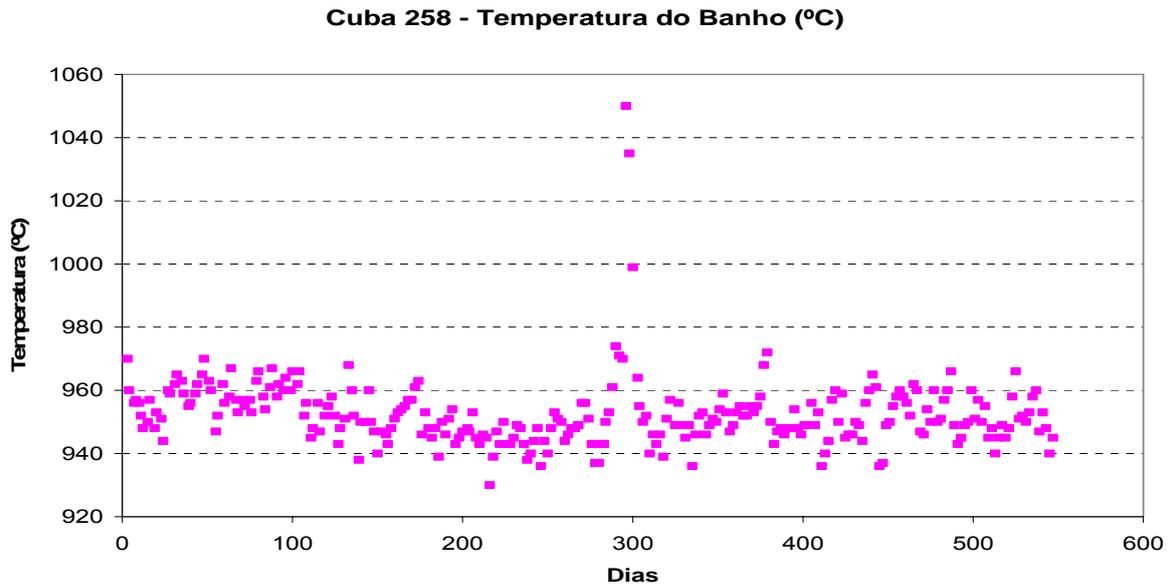


Figura 4.15 Temperatura do Banho Eletrolítico da Cuba com Bloco Grafitizado (dados a cada 2 dias).

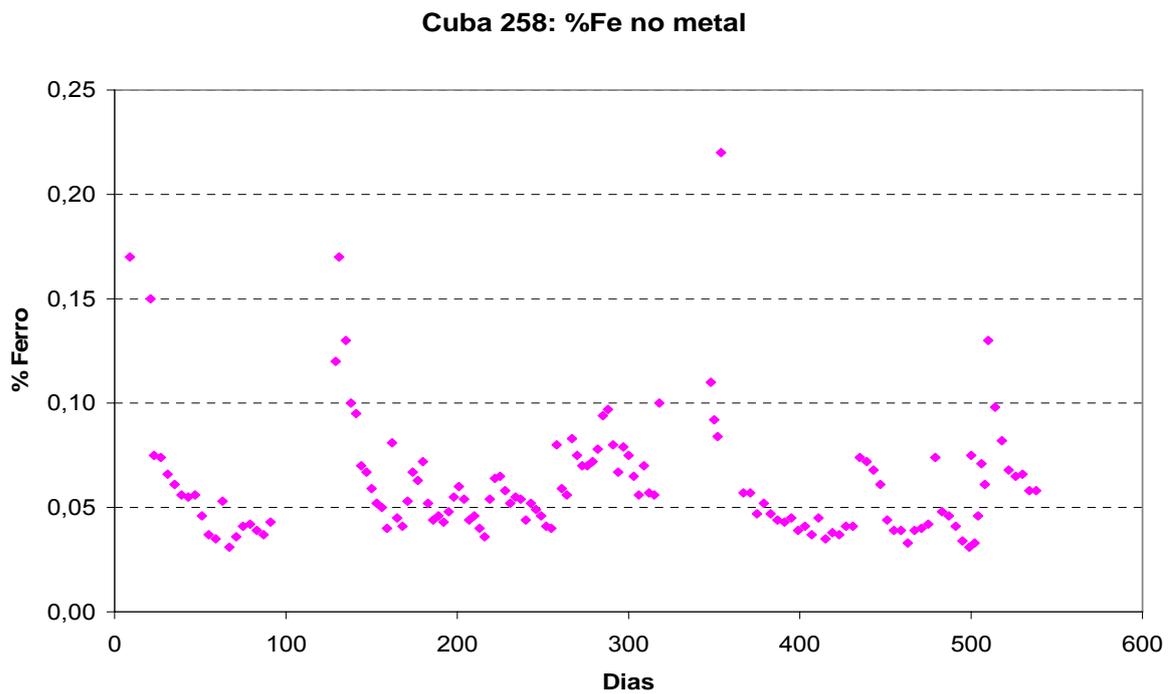


Figura 4.16 Variação da Contaminação de Ferro na Cuba com Bloco Grafitizado (dados a cada 4 dias).

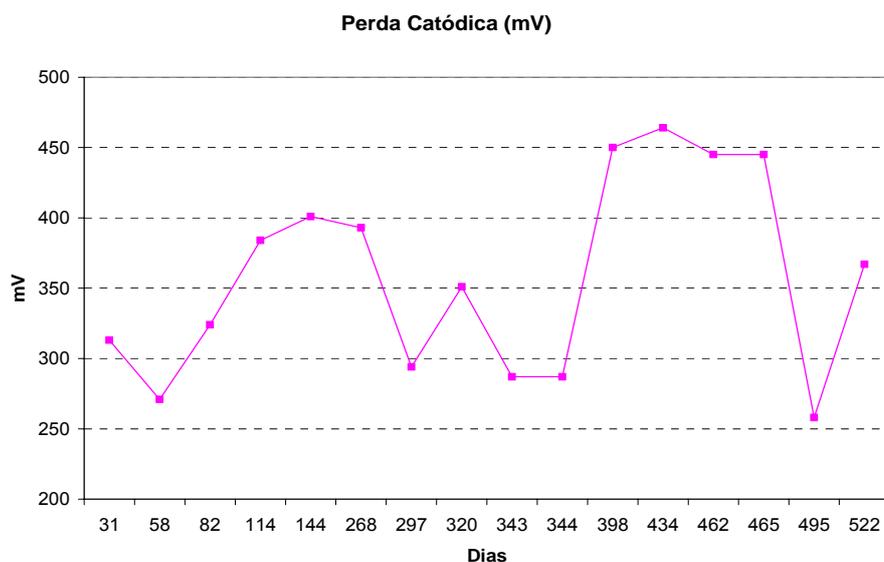


Figura 4.17 Variação da perda catódica da cuba com blocos grafitizados (cada ponto representa um medição mensal).

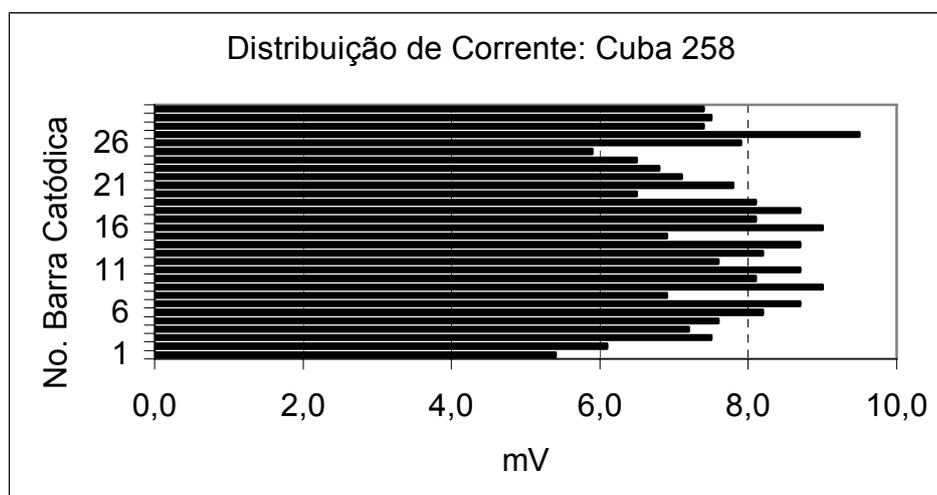


Figura 4.18 Distribuição de corrente catódica da cuba com blocos grafitizados.

A figura 4.18 mostra graficamente a distribuição de corrente em cada barra coletora instalada na cuba (30 barras no total). Idealmente a corrente deveria se distribuir de forma igual em todas as barras (COV = 0%). Na cuba em questão, a distribuição de corrente apresentou um coeficiente de variação de 13%, que é considerado aceitável.

4.2.3.2 Resultados da Autópsia da Cuba com Blocos Grafitizados

O catodo foi inspecionado em sua superfície e as medições efetuadas para determinação da cavidade real da cuba. A superfície lateral dos blocos catódicos estava em boas condições, apresentando maior desgaste na região central dos blocos, em formato U. Este comportamento é o oposto ao apresentado em cubas com blocos semi-grafíticos operando a altos valores de amperagem (Figura 4.19). A pasta fria permaneceu intacta durante a operação da cuba, ficando sobressalente em relação ao desgaste dos blocos catódicos (Figura 4.20).



Figura 4.19 Desgaste dos blocos catódicos em formato de W [3]



Figura 4.20 Visão panorâmica da condição de catodo da cuba com blocos grafitizados. Notar as saliências de pasta fria entre blocos.

A Figura 4.21 apresenta o perfil de desgaste do catodo, dividindo em três curvas: desgaste máximo, mínimo e média dos valores medidos. As extremidades representam a região lateral preenchida com pasta fria (pasta de carbono moldável). A Figura 4.22 apresenta os mesmos valores, só que em escala tridimensional.

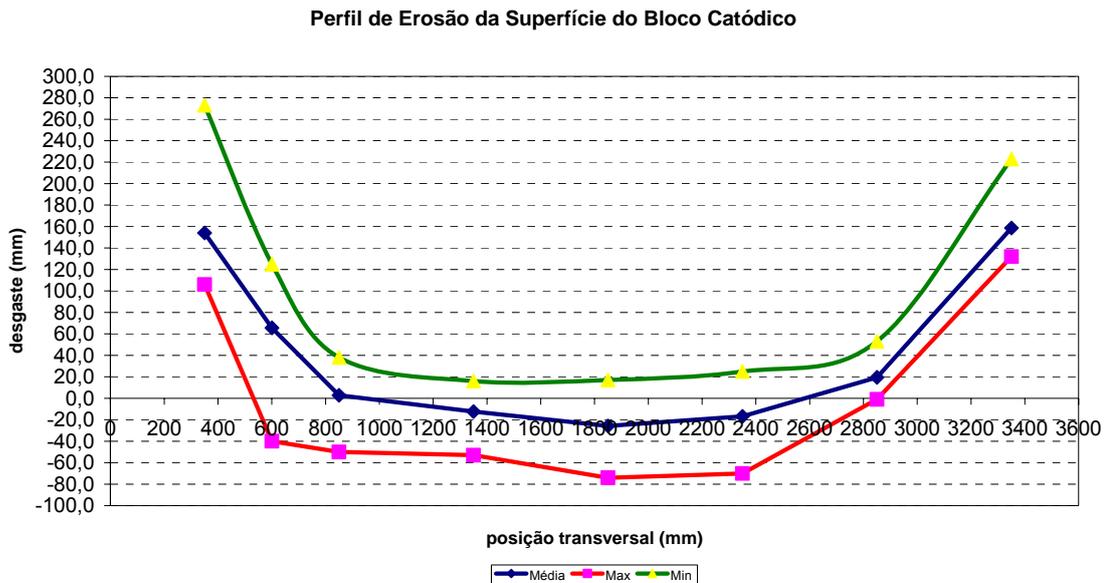


Figura 4.21 Perfil da condição de desgaste do catodo da cuba com blocos grafitizados.

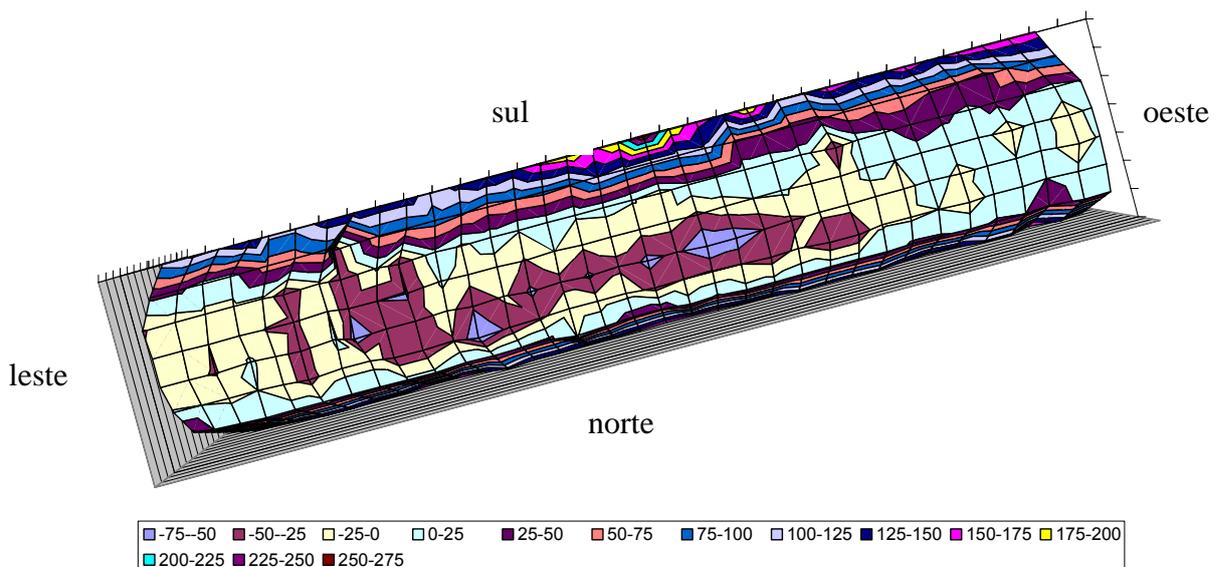


Figura 4.22 Mapa da corrosão do catodo (em mm) da cuba com blocos grafitizados.

A erosão mais severa foi encontrada no bloco número 9, posição 5, com 74mm de desgaste. Assumindo a taxa de erosão constante, a região da barra coletora seria alcançada após a cuba atingir cerca de 2080 dias de vida útil.

Ao assumir o resultado típico de desgaste do bloco catódico (50mm após 581 dias), a região da barra coletora seria alcançada após a cuba atingir cerca de 3500 dias de vida útil.

Outras importantes observações extraídas da autópsia:

- Não houve empenamento de carcaça (máxima variação de 10mm);
- As condições do revestimento lateral estavam satisfatórias, porém a região dos blocos laterais na região da cabeceira apresentou maior desgaste (máximo de 6,0 cm, sendo a espessura original de 12,7cm).
- Traços de metal solidificado foram encontrados abaixo dos blocos catódicos (Figura 4.23).
- Não houve formação do “sais cristalinos” ou erguimento do catodo (heaving).
- Não foram encontrados indícios de trincas nos blocos catódicos grafitizados.
- Os refratários localizados abaixo dos blocos catódicos não preveniram de forma efetiva a penetração do banho eletrolítico em direção ao material isolante (Figura 4.24).
- O banho eletrolítico reagiu com a camada superior composta de material isolante abaixo do material refratário.



Figura 4.23 Traços de penetração de metal abaixo do bloco catódico

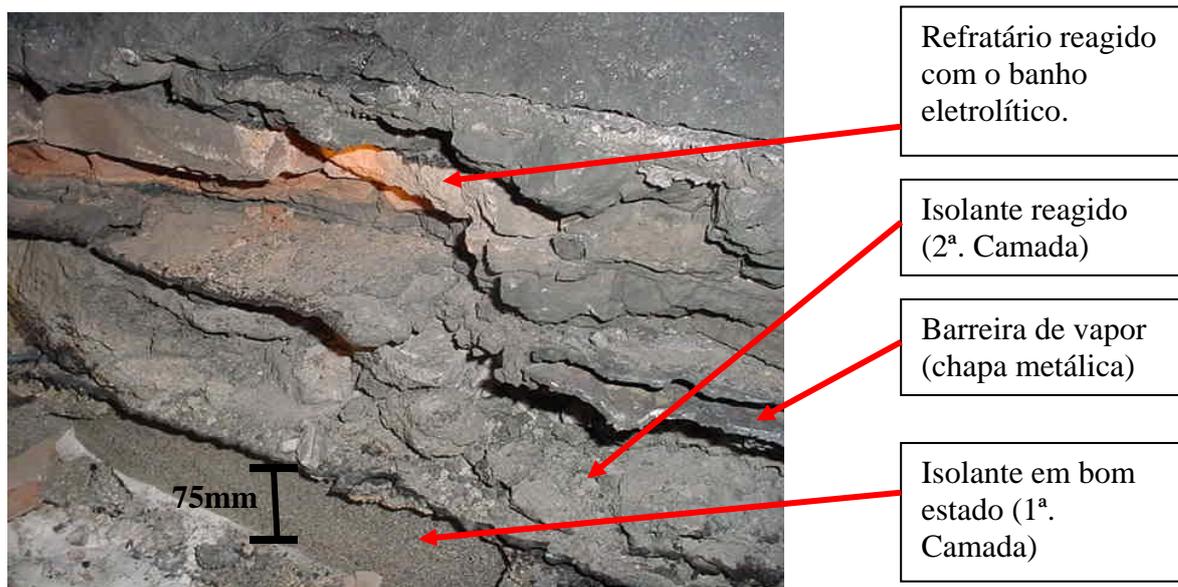


Figura 4.24 Reação do banho eletrolítico no interior do revestimento da cuba.

A Figura 4.25 apresenta a espessura remanescente do revestimento lateral da cuba (10,0cm, sendo a espessura original de 12,7cm). A Figura 4.26 apresenta traços de metal na superfície inferior do bloco catódico #4 e na lateral.



Figura 4.25 Espessura remanescente do bloco lateral de carbono (10cm).



Figura 4.26 Traços de alumínio na lateral e superfície do bloco catódico #4.

De uma maneira geral, é possível dividir os resultados da autópsia em dois grandes grupos:

(1) Aspectos Positivos:

- **Estado do Catodo:** A autópsia revelou a inexistência de trincas nos blocos catódicos. Os blocos grafitizados apresentam uma série de vantagens em relação aos blocos 30% grafite, com exceção do preço e desgaste por abrasão. Os blocos catódicos grafitizados são mais resistentes a formação de trincas por choque térmico. Devido a maior condutividade térmica, as isothermas críticas se

localizaram fora dos blocos grafitizados. É importante mencionar que não houve a formação de “sais cristalinos” ou erguimento dos blocos catódicos (heaving).

- **Blocos Laterais:** em boas condições, com pequena erosão (1,2 - 2,7cm).
- **Carcaça Metálica:** em boas condições, com deformações mínimas (10mm).
- **Barreira de Vapor de Sódio:** as chapas metálicas protegeram de forma efetiva o isolamento do contato com o metal. Entretanto, as chapas não seriam suficientes para impedir infiltrações posteriores de metal.
- **Isolamento Lateral (região dos blocos catódicos):** encontrava-se em boas condições, praticamente igual a seu estado inicial.
- **Ganho de Energia:** o grupo de cubas com blocos grafitizados (5 no total) possibilitou uma redução da ordem de 70mV em relação a cubas de mesmo projeto operando com blocos 30% grafite, o que representa uma economia aproximada de U\$ 1,000.00 por ano por cuba. A Alcoa Poços de Caldas possui 288 cubas eletrolíticas em operação.
- **Ganho em Desempenho (Eficiência de Corrente):** o grupo de cubas com blocos grafitizados tende a apresentar maior eficiência de corrente. No entanto, estudos serão necessários para melhor fundamentar esta colocação.

(2) Aspectos Negativos

- **Controle de temperatura:** no geral, a temperatura do banho eletrolítico foi mantida sob controle, com exceção de um pico de 1010°C durante as primeiras horas de operação e um pico de 1050°C durante a operação da cuba. No entanto, este aspecto não está associado ao uso do bloco grafitizado.

- **Penetração de Metal:** foi evidenciada a penetração de metal entre o bloco catódico 8 e a pasta moldável de carbono (pasta fria). A presença de uma fina camada de metal abaixo do bloco catódico é uma evidência que a pasta fria tenha contraído e expandido durante a operação da cuba. Isto pode ter ocorrido após o descontrole de temperatura do banho eletrolítico, seguido de uma rápida penetração de metal nas fendas abertas durante a retração da pasta fria presente entre os blocos catódicos. Além da região abaixo dos blocos catódicos, foram observados traços de alumínio entre as camadas de tijolos refratários, porém em pequena quantidade.

- **Blocos de Carbono nas Cabeceiras da Cuba:** os blocos de carbono nas cabeceiras foram severamente atacados pela falta de proteção natural (banho solidificado).

- **Tijolos Refratários:** os tijolos refratários não impediram a penetração de banho eletrolítico.

- **Desgaste dos Blocos Catódicos por Corrosão:** conforme já previsto, os blocos catódicos grafitizados apresentaram maior corrosão e desgaste se comparados com os blocos tradicionais 30% grafite. O máximo desgaste encontrado foi de 72mm e o valor típico foi de 50mm, para uma cuba com uma vida útil de 581 dias. Em uma autópsia anterior de outra cuba com bloco grafitizado, foi constatado o mesmo tipo de desgaste em forma de U, mas apenas 100mm de corrosão para uma cuba com 2682 dias de vida útil. Isto é um indício que a velocidade de desgaste não é proporcional ao tempo, mas pode ser diminuída por meio do aumento da quantidade de metal presente na cuba.

Conforme mencionado anteriormente na seção 4.1, o uso de blocos grafitizados permitirá a eliminação das trincas a 45° e certamente irá contribuir para uma vida útil superior de catodo na Alcoa Poços de caldas, MG.

As análises de autópsia e simulações de balanço térmico da cuba apresentado anteriormente também reforçam favoravelmente a utilização dos blocos grafitizados no revestimento de cubas. Como esta mudança significa um aumento substancial no custo do catodo, faz-se necessário um estudo de desempenho operacional e análise econômica, apresentados a seguir.

4.2.4 Teste Comparativo do Desempenho dos Diferentes Blocos Catódicos

Para este teste de desempenho, foram considerados os parâmetros de voltagem de operação por cuba, resistência base de operação (em micro-ohms), ruído (medida de estabilidade da cuba, em micro-ohms), perda catódica (em V) e consumo de energia (kWh/kg Al).

A tabela 4.2 apresenta os resultados médios deste levantamento. Foram considerados dados obtidos entre 08 de outubro de 2003 e 06 de março de 2005. Como pode ser observado, as cubas teste apresentaram melhores valores em todos os parâmetros analisados. Esta diferença ficou ainda mais evidente ao comparar as cubas teste com os resultados de todas as cubas operando na Linha 3 (população de 96 cubas).

Tabela 4.2 Resultados do Teste Comparativo utilizando cubas com blocos grafitizados (cinco cubas teste), cubas com blocos tradicionais (cinco cubas com blocos 30% grafite) e média das cubas operando na Linha 3. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

<i>Parâmetro</i>	<i>unidade</i>	<i>Teste</i>	<i>Tradicionais</i>	<i>Linha 3</i>
Voltagem/ Cuba	V	5,055 (\pm 0,051)	5,149 (\pm 0,038)	5,203 (\pm 0,038)
Ruído	$\mu\Omega$	0,175 (\pm 0,046)	0,208 (\pm 0,050)	0,227 (\pm 0,029)
Resistência Base	$\mu\Omega$	26,919 (\pm 0,337)	27,638 (\pm 0,236)	27,398 (\pm 0,299)
Consumo Energia	kWh/ kgAl	16,12 (\pm 1,10)	17,58 (\pm 1,95)	17,24 (\pm 0,53)
Perda Catódica	V	0,337 (\pm 0,052)	0,420 (\pm 0,069)	0,412 (\pm 0,087)

Outra maneira de apresentar os resultados é através do gráfico Box Plot, conforme ilustram as figura 4.27 a 4.30. Os valores representam a média semanal de dados referente a 102 semanas (714 dias).

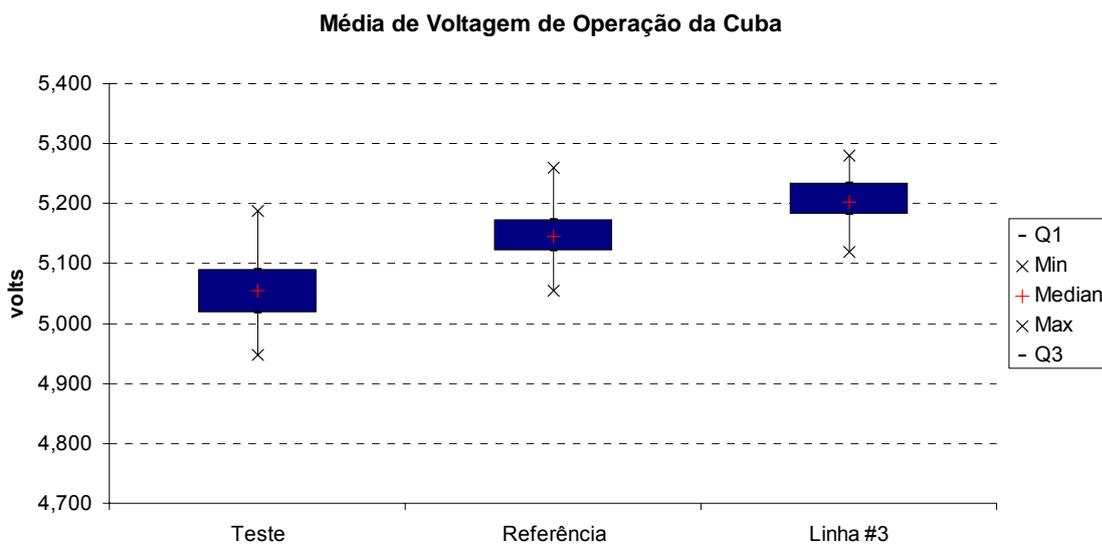


Figura 4.27 Representação Gráfica da Média de Voltagem do Teste Comparativo dos Blocos Grafitizados (teste).

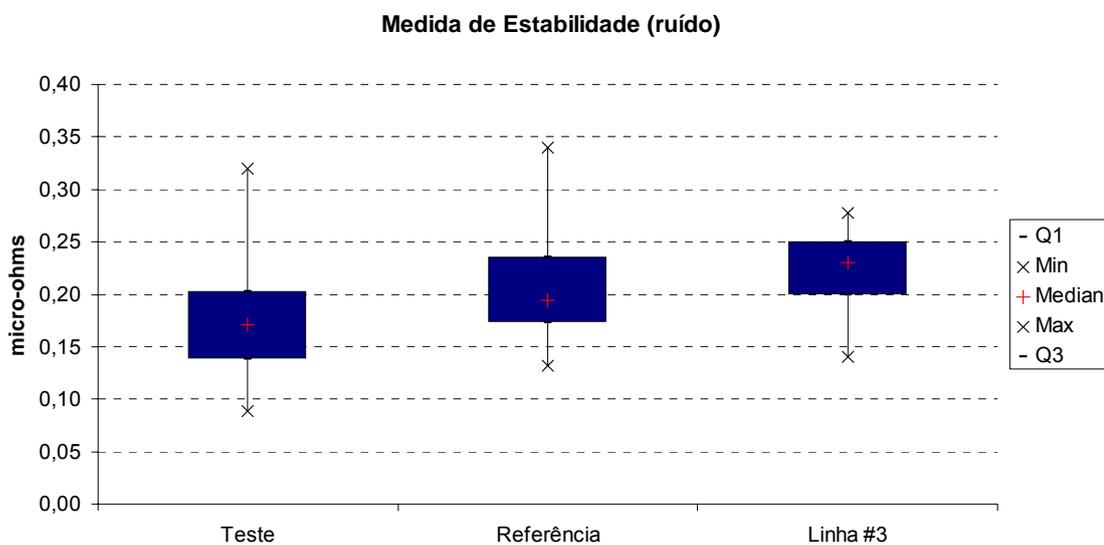


Figura 4.28 Representação Gráfica da Média de Ruído do Teste Comparativo dos Blocos Grafitizados (teste).

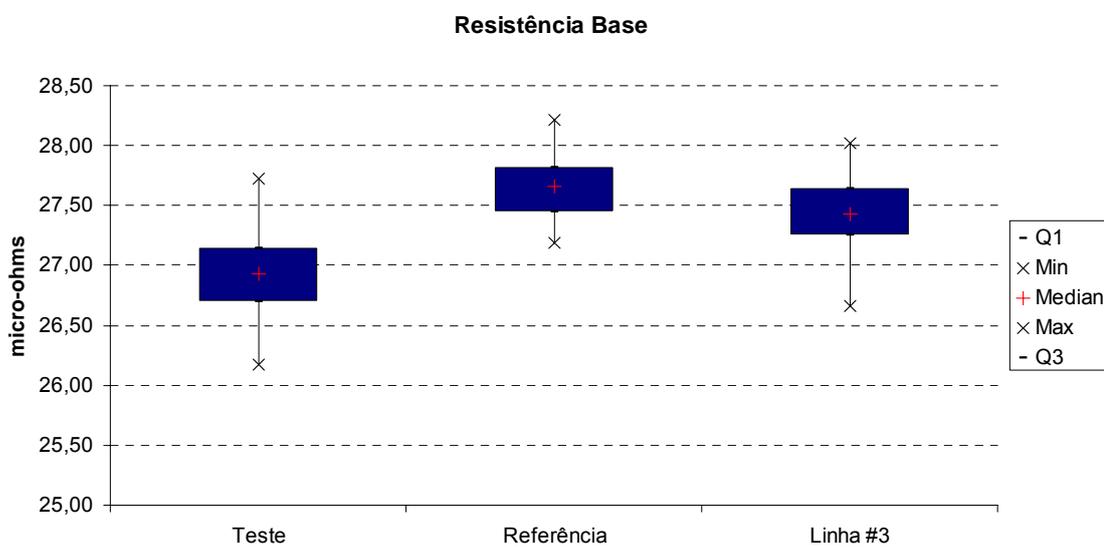


Figura 4.29 Representação Gráfica da Média de Resistência Base do Teste Comparativo dos Blocos Grafitizados (teste).

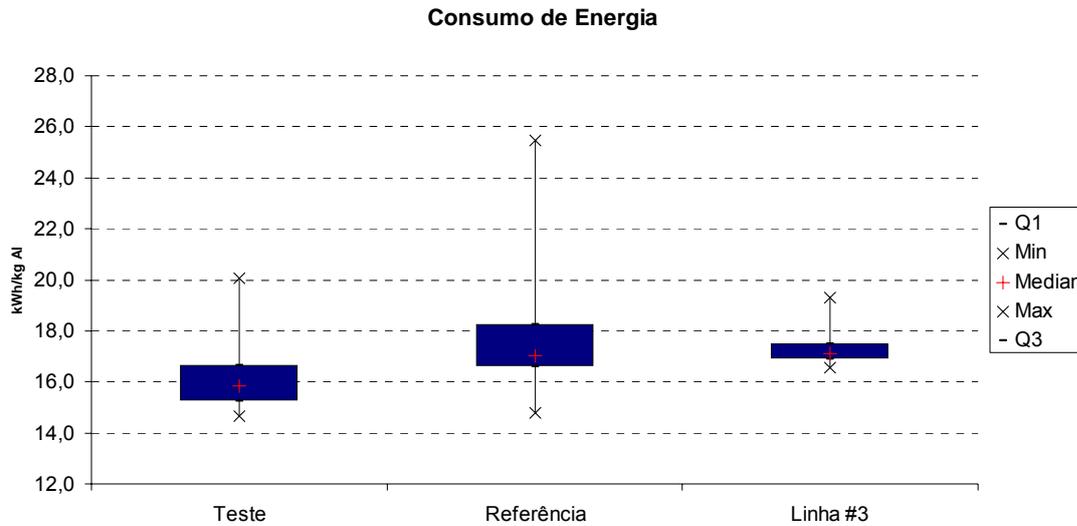


Figura 4.30 Representação Gráfica da Média de Consumo de Energia do Teste Comparativo dos Blocos Grafitizados (teste).

Através da análise de variância simples, é possível afirmar que a um nível de significância de 95% ($\alpha = 5\%$), os valores de voltagem por cuba, consumo de energia, ruído e resistência base das cubas teste são estatisticamente menores se comparados com as cubas referência ($F > F_{crit}$). A tabela 4.3 apresenta o resumo da análise estatística.

Tabela 4.3 Resumo da Análise Estatística de Variância Simples comparando o desempenho das cubas testes com as cubas com blocos tradicionais (H_0 = hipótese nula).

<i>Variável</i>	<i>Teste</i>		<i>Tradicionais</i>		<i>Análise Estatística</i>		
	media	variância	media	variância	F	Fcrit	Decisão
Voltagem por Cuba (V)	5,055	0,003	5,149	0,002	218,7	3,89	Rejeita Ho
Ruído (micro-ohms)	0,175	0,002	0,208	0,003	23,1	3,89	Rejeita Ho
Resistência Base (micro-ohms)	26,92	0,11	27,64	0,06	294,1	3,89	Rejeita Ho
Consumo de Energia (kWh/kg Al)	16,12	1,21	17,58	3,97	29,2	3,91	Rejeita Ho

4.2.5 Análise Financeira

A viabilidade econômica dos blocos grafitizados tem sido objeto de estudo de pesquisadores e especialistas da indústria [3]. Em linhas gerais, acredita-se que o bloco grafitizado torna-se viável quando a diminuição do tempo de vida útil da cuba, ocasionado pelo desgaste do catodo, é sobreposta pelo aumento da produtividade em termos de incremento de amperagem.

O modelo financeiro aplicado a seguir é de propriedade e direitos autorais da Alcoa Alumínio S/A e foi desenvolvido para quantificar as mudanças de projeto de catodo nos principais indicadores de desempenho da unidade. As principais vantagens deste modelo estão descritas abaixo:

- Direciona a tomada de decisão para a mudança de projeto de catodo a partir de uma análise financeira.
- Calcula o retorno do capital investido baseado nas possíveis mudanças de materiais e projeto de catodo. Este item é particularmente importante neste estudo, visto que todas as mudanças sugeridas no catodo representam um aumento de custo em torno de U\$30,000.00 por revestimento de cuba.

O uso de projeto de catodo com bloco grafitizado permite o aumento de amperagem a partir da redução da voltagem da cuba, uma vez que estes blocos apresentam maior condutividade elétrica. Neste caso específico, a redução da perda catódica de 60mV permite um aumento de amperagem de 2,2kA. Como a corrente das cubas está em um circuito em série, foi considerado neste modelo que o aumento de amperagem somente ocorrerá a partir do 3º. ano após início da implementação do novo projeto de catodo, uma vez que há atualmente na sala de cubas projetos antigos de catodo que não foram construídos para suportar tal aumento de amperagem.

O modelo ainda não considera o efeito imediato da vida útil caso haja algum distúrbio, como por exemplo falhas prematuras em função do aumento de corrente ou outra causa específica. O modelo utiliza a distribuição de Weibull que considera um valor de mediana para a vida útil das cubas.

O modelo financeiro permite simular os principais parâmetros de desempenho a partir da mudança prevista em variáveis como a eficiência de corrente, voltagem por cuba, vida útil do catodo dentre outras.

Com base nos resultados experimentais obtidos, esta seção apresenta um estudo de análise econômica dos blocos catódicos aplicada para a fábrica de alumínio da Alcoa Alumínio S/A, unidade Poços de Caldas.

Informações utilizadas no cálculo do modelo financeiro:

Número de Cubas:	288
Redução no CVD:	0.06 V
Amperagem atual:	125.200 A
Amperagem com as mudanças sugeridas*:	127.400 A
Eficiência de Corrente:	0.9080
Eficiência de Corrente com as mudanças sugeridas:	0.9180
Voltagem da Cuba:	5.100 V
Vida Útil atual:	1800 dias
Vida Útil com as mudanças sugeridas:	2000 dias
Custo do revestimento atual	U\$ 76,000
Custo do revestimento com as mudanças sugeridas	U\$ 106,000
Cambio Monetário:	1U\$ = R\$2,2
LME (preço de venda do alumínio no mercado)	U\$ 1,755/ton
Preço do Fluoreto de Alumínio	U\$ 948.5 / ton
Preço do Coque:	U\$ 223.4 / ton
Preço da Alumina:	U\$ 120 / ton
Preço do Piche:	U\$ 405.8 / ton
Fator de Alumina (kg alumina/ kg alumínio):	1.93
Fator de Coque (kg coque/ kg alumínio):	0.73
Fator de Piche (kg piche/ kg alumínio):	0.27
Fator de Fluoreto (kg fluoreto/ kg alumínio):	0.017
Tempo de revestimento de cuba	constante = 5 dias

4.2.5.1 Análise do Modelo Financeiro

O valor do capital investido no novo projeto (CAP) é positivo até o 4º ano após a implementação do novo projeto. A partir do 5º. ano, torna-se negativo, o que significa que os resultados do novo projeto começam a compensar o investimento inicial. O investimento torna-se rentável a partir do 6º. ano. Este tempo é considerado excelente em se tratando de catodos para cubas eletrolíticas, onde o normal é considerar o retorno em 10 anos.

O lucro só começa a aparecer com o aumento de amperagem a partir do 3º ano em que a nova geração de catodos for instalada. Antes deste período, os custos se sobrepõem aos lucros. Ou seja, o maior custo para a implantação da nova geração de catodos deve ser visto como um investimento de médio e longo prazo e uma premissa para aumentar a produção de metal através do aumento de amperagem. Como visto anteriormente, as cubas com blocos catódicos tradicionais (30% grafite) não foram projetadas para operarem a elevados valores de amperagem devido à formação de trincas angulares que podem comprometer a vida útil do catodo (seção 4.1.2 e 4.1.3).

O maior custo inicial para a instalação da nova geração de catodos permitirá, dentro de um horizonte de 10 anos, um aumento de lucros da ordem de US\$ 1,300,000.00 considerando para este resultado o aumento de amperagem em +2,2kA, um aumento de eficiência de corrente em + 1% e um aumento de vida útil do catodo em +200 dias. O “*breakeven*” de vida útil do projeto é de 1867 dias (significa que a cuba deve operar no mínimo a 1867 dias para compensar o investimento realizado) e o de eficiência de corrente é de 91,55% para a nova geração de catodos. Pelos resultados obtidos do modelo financeiro, é possível afirmar que o investimento para a conversão dos blocos catódicos para grafitizados e demais melhorias de projeto são viáveis sob o aspecto econômico.

4.3 Resumo das evidências coletadas em autópsias de catodo

Esta seção contém todas as modificações sugeridas a partir dos resultados de autópsia e estudos realizados neste trabalho a fim de aumentar a vida útil do catodo das cubas eletrolíticas da Alcoa Alumínio S/A – unidade Poços de Caldas.

A tabela 4.4 apresenta o resumo das evidências encontradas nas autópsias e as mudanças sugeridas para tornar o revestimento mais robusto, validadas também sob o aspecto econômico apresentado na seção 4.2.5.

Tabela 4.4 Evidências encontradas na autópsia e ações para tornar o revestimento mais robusto.

Item	Problema	Ações
1	Trincas Horizontais e Anguladas nos blocos catódicos	Substituição de lajotas refratárias por vermiculita nas laterais, abaixo dos blocos de Carbono. Maior isolamento nas laterais Uso de blocos com menor coeficiente de expansão térmica e maior condutividade térmica (grafitizados)
2	Erosão dos blocos de carbono nas cabeceiras da cuba	Retirada da lajota refratária e substituição dos blocos de carbono 30% por 100% grafite
3	Esfoliação e oxidação da parte superior dos blocos de carbono nas laterais e cabeceiras	Inserção de um material com maior dureza e resistência ao ataque por oxidação. (tijolo de SiC) Maior isolamento externo nas barras coletoras
4	Perda das propriedades isolantes da vermiculita ao entrar em contato com os vapores de sódio.	Proteção de todo o isolante do contato direto com os materiais a base de carbono através da colocação de lajotas refratárias, de forma a “encapsular” os isolantes.

Item	Problema	Contramedida
5	Trincas nos blocos catódicos próximas as extremidades da cuba, na região da barra coletora	Substituir o concreto de baixo cimento em contato com os blocos catódicos por um material mais compressível (pasta fria)
6	Penetração de metal na região da pasta fria, entre os blocos catódicos	Diminuir a distância entre blocos de 36mm para 25mm, diminuindo, desta forma, as chances de aberturas de frestas grandes o suficiente para a penetração de banho/ metal.
7	Presença de “Heaving” (erguimento do catodo) e formação de “sais cristalinos”, causando perda de cavidade da cuba e gerando distúrbios operacionais.	Utilizar blocos grafitizados (menor reatividade com sódio) Utilizar refratários com alto teor de sílica.
8	Região perto das cabeceiras da cuba vulnerável a formação de lama (supersaturação de alumina e banho) por apresentar temperatura relativamente baixa em relação as demais áreas. Isto também contribui para a formação do Heaving.	Colocar dois blocos catódicos extra, de forma a abranger uma maior área de eletrólise e por conseguinte evitar a formação do Heaving, agravado em situações onde há um alto gradiente térmico no interior dos blocos.

4.3.1 Proposta de Projeto de Revestimento de Cubas

As mudanças sugeridas descritas anteriormente são resultados do estudo sistêmico nos modos preferenciais de falha de catodo, através de autópsias e informações coletadas na literatura. Entretanto, cabe ressaltar que a busca de melhores resultados de vida útil do catodo é um processo dinâmico e que não depende somente da mudança de projeto, mas sim também de outros fatores como o pré-cozimento e partida de cubas, apresentados na próxima seção, operação e controle de cubas, uso de materiais, dentre outros. As mudanças sugeridas neste estudo deverão ser posteriormente avaliadas através de novos planejamentos de autópsia de catodo, em conjunto com a incessante busca de melhoria nas práticas operacionais que também exercem uma forte influência na vida útil da célula eletrolítica.

4.4 Resultado do Teste das Curvas de Pré-Cozimento

O re-posicionamento dos queimadores no interior do catodo, baseado no experimento de Lorentzen et al. [24], possibilitou a redução da dispersão da temperatura na superfície dos blocos catódicos, conforme Figura 4.31. A medida de dispersão foi calculada a partir do coeficiente de variação, definido como sendo a razão entre o desvio padrão pela média de temperatura dos seis termopares instalados sobre os blocos catódicos (equação 4.4).

$$\text{COV} = \delta / M_T \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

δ = desvio padrão da temperatura na superfície dos blocos catódicos.

M_T = média dos valores de temperatura da superfície do bloco catódico (°C).

COV = coeficiente de variação (%)

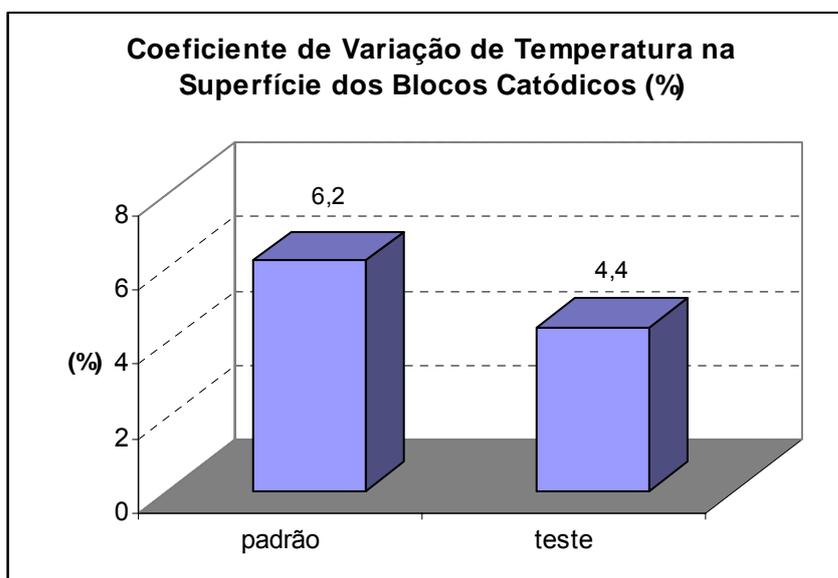


Figura 4.31 Comparação do coeficiente de dispersão de temperatura na superfície dos blocos catódicos considerando prática-padrão e re-posicionamento dos queimadores paralelo aos blocos laterais.

Quanto menor for o valor do coeficiente de variação, mais uniforme será a temperatura no interior do catodo. A má distribuição de temperatura no interior do catodo é um dos fatores contribuintes para a formação de trincas ou aberturas na região da pasta fria durante a adição do banho eletrolítico. Os resultados obtidos neste estudo confirmam os resultados apresentados por Lorentzen e outros [24].

4.4.1 Teste Fatorial 2^k

É uma categoria especial de experimentos (caso particular da ANOVA-Análise de Variância, onde todos os fatores têm o mesmo número de níveis), muito útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando provavelmente existem muitos fatores a serem investigados. Esta técnica permite trabalhar com um menor número de combinações de tratamentos [50].

Serão avaliados os efeitos da temperatura final do ciclo e o tempo total nas variáveis gradiente térmico gerado no interior do bloco catódico e na medida de estabilidade operacional da cuba. Para o teste fatorial 2^k ($k=2$) serão avaliadas as seguintes hipóteses:

$H_0: [\sigma^2_A] = 0$ (o fator A não tem efeito significativo na variável gradiente térmico no interior do bloco catódico e estabilidade da cuba)

$H_0: [\sigma^2_B] = 0$ (o fator B não tem efeito significativo na variável gradiente térmico no interior do bloco catódico e estabilidade da cuba)

$H_0: [\sigma^2_{AB}] = 0$ (a interação dos fatores A e B não tem efeito significativo na variável gradiente térmico no interior do bloco catódico e estabilidade da cuba)

Para um nível de significância do teste, definido à priori como condição de contorno do experimento de $\alpha = 5\%$.

Os resultados do teste fatorial 2^k serão apresentados por meio de gráficos de Contorno (*contour curves* ou curvas iso-resposta) destacando a superfície bidimensional da resposta em função dos fatores A e B. Por meio destes gráficos, será possível observar a variação da resposta em todas as combinações dos fatores, facilitando assim identificar qual o tratamento (combinação dos fatores) que o processo deve receber para obter a resposta desejada.

A partida da cuba foi realizada sempre com o mesmo operador para eliminar possíveis fontes de variabilidade da forma como o procedimento é executado.

4.4.2 Gradiente Térmico no Interior dos Blocos Catódicos

A tabela 4.5 apresenta os resultados das temperaturas de superfície dos blocos e sub-catódica, bem como o gradiente térmico calculado no interior dos blocos. Como pode ser observado, o gradiente térmico tende a ser menor nos casos onde o tempo total de pré-cozimento é maior. A forma da curva de pré-cozimento contínua pode ter contribuído para este comportamento (Figura 4.32).

Tabela 4.5 Impacto dos diferentes ciclos de pré-cozimento nas temperaturas superficiais e sub-catódica do catodo.

Teste	Temp. Final (°C)	Tempo Total (h)	Temperatura (°C)		
			Superfície do Bloco	Sub-Catódica	Gradiente Térmico
#1	800	36	798.5 (± 21.3)	384.8 (± 39.5)	414
#2	950	36	950.0 (± 34.4)	395.0 (± 43.8)	555
#3	800	72	805.8 (± 37.8)	493.5 (± 55.5)	312
#4	950	72	970.0 (± 11.0)	564.8 (± 34.9)	405

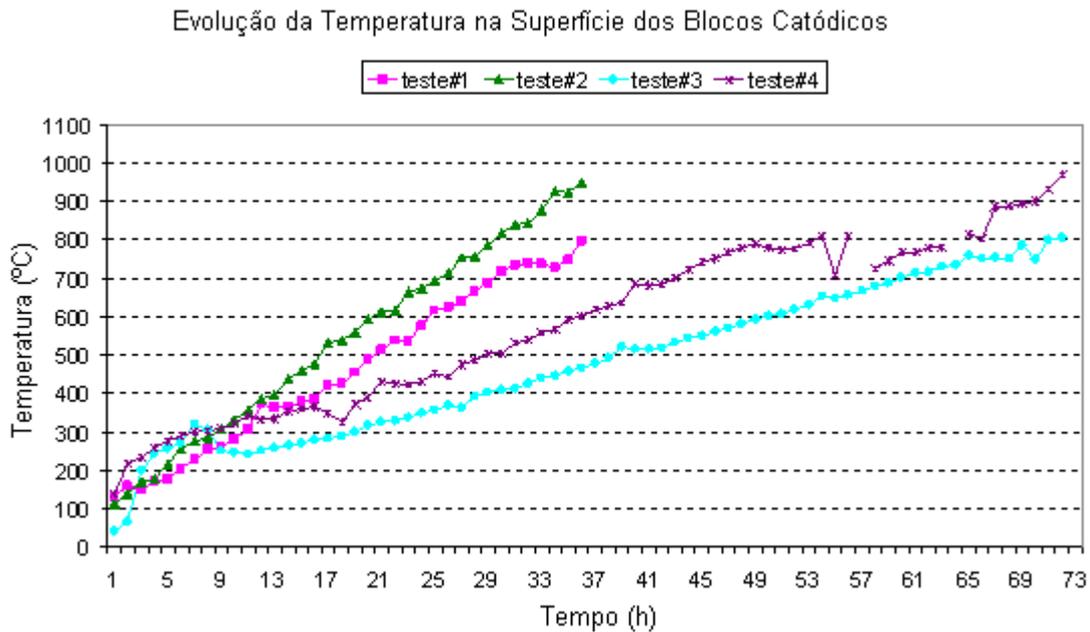


Figura 4.32 Evolução das temperaturas medidas na superfície dos blocos catódicos para cada ciclo de pré-cozimento testado.

A evolução do gradiente térmico ao longo de cada ciclo de pré-cozimento e nas primeiras horas de operação é apresentada na Figura 4.33. Os resultados indicam que os maiores valores de gradiente térmico no interior do bloco ocorrem quando a temperatura final é maior e o ciclo é menor. O teste #3 (72h de tempo total de pré-cozimento) apresentou um menor valor de gradiente térmico em relação aos demais ciclos, o que significa menores tensões térmicas geradas no interior dos blocos.

A Figura 4.33 indica que o gradiente térmico mais severo foi obtido no teste #2 (950°C, 36h) com 555°C após o término do pré-cozimento e o menor valor obtido nesta variável foi no teste #3 (800°C, 72h), com 312°C.

Evolução do Gradiente Térmico no Interior dos Blocos durante Pré-Cozimento

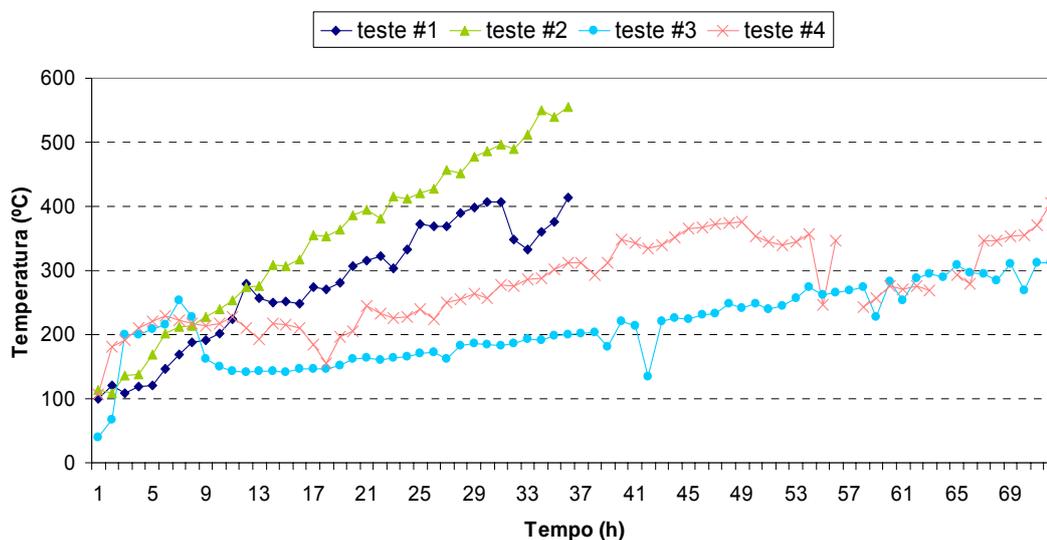


Figura 4.33 Evolução do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos

No período logo após a partida da cuba, nota-se que ao final das primeiras 16 horas de operação o gradiente térmico no interior do bloco independente do ciclo de cozimento era em torno de 100°C (figura 4.34).

Evolução do Gradiente Térmico no Interior dos Blocos nas Primeiras Horas de Operação

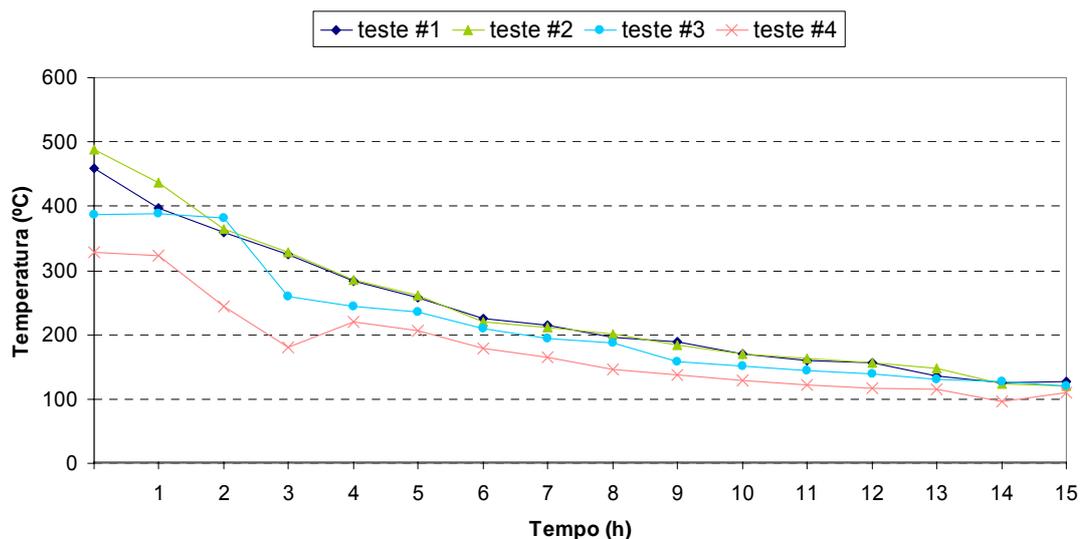


Figura 4.34 Gradiente térmico no interior do bloco catódico durante as primeiras horas de operação da cuba.

A interferência da temperatura final e do tempo total de ciclo de pré-cozimento sobre a temperatura sub-catódica também pode ser representada pelo gráfico de contorno, conforme apresentado na Figura 4.35.

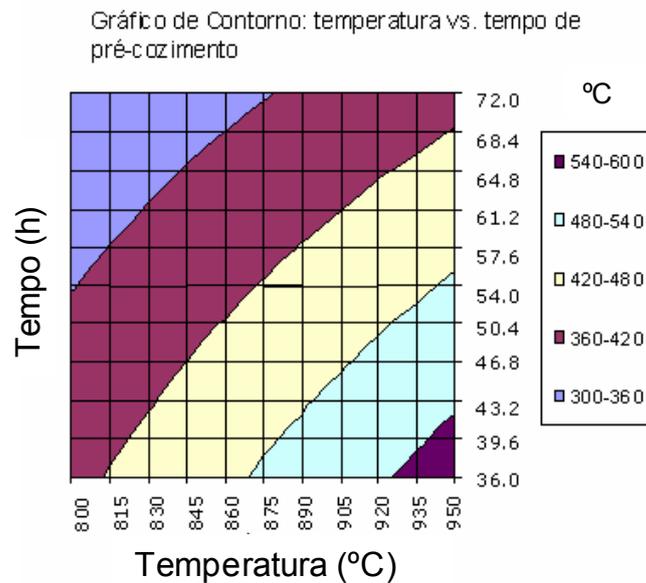


Figura 4.35 Dependência da temperatura final e do tempo de pré-cozimento em relação ao gradiente térmico no interior do bloco catódico. A faixa de temperatura refere-se ao gradiente térmico.

Pelo gráfico de contorno apresentado na Figura 4.35, nota-se que os maiores gradientes térmicos ocorrem nas situações onde a temperatura final de pré-cozimento é maior (em torno de 925-950°C) e o tempo do ciclo menor (36-42h). Por outro lado, ciclos maiores de pré-cozimento (> 70h) favorecem a redução do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos.

Os resultados condizem com o sugerido em literatura [3],[23]; ou seja, o ciclo de pré-cozimento deve ser projetado para garantir uma condição ideal para a colocação da cuba eletrolítica em operação e aumentar a vida útil da cuba [35], por meio de uma distribuição uniforme de temperatura no interior dos blocos catódicos e um processo de cura adequado para os materiais refratários.

Rye [49] afirma que o caso ideal na etapa de pré-cozimento é aquele em que a temperatura sub-catódica seja a mais próxima possível da superfície dos blocos catódicos, evitando-se distúrbios no processo de partida de cuba (alta voltagem).

É possível reduzir o gradiente de temperatura no interior dos blocos catódicos e protegê-lo de tensões térmicas por meio de uma taxa de pré-cozimento de 10-20°C/h e do maior tempo total do ciclo.

O aumento do ciclo de pré-cozimento é sempre visto como um problema nas indústrias de alumínio [3]. Se por um lado o aumento do ciclo de pré-cozimento significa um adiamento na produção de metal da cuba eletrolítica (visão contábil), tecnicamente representa uma medida necessária para obter uma condição ideal para colocar a cuba em operação, e ainda contribuir para o aumento de vida útil do catodo a longo prazo.

4.4.3 A Influência do Ciclo de Pré-Cozimento na Estabilidade Operacional da Cuba

A estabilidade da cuba também foi analisada e os resultados são apresentados na tabela 4.6. A estabilidade (ruído) corresponde a média dos três primeiros dias de operação da cuba e refere-se às variações de resistência elétrica à passagem de corrente durante o processo de eletrólise da alumina em alumínio. Pelos resultados experimentais, os ciclos com maiores valores de temperatura final contribuíram de forma favorável para a estabilidade operacional da cuba nos primeiros dias de operação. Esta tabela ainda apresenta a distribuição de corrente elétrica no interior dos blocos catódicos. Pelos resultados obtidos experimentalmente, não houve diferença significativa da distribuição de corrente com os diferentes tipos de curvas de pré-cozimento testadas.

Tabela 4.6 Influencia dos ciclos de pré-cozimento na medida de estabilidade da cuba (ruído) e distribuição de corrente do catodo

Teste	Temp. Final (°C)	Tempo Total (h)	Ruído ($\mu\Omega$)	Distribuição de Corrente Catódica (%)
#1	800	36	1,02 ($\pm 0,72$)	10,3
#2	950	36	0,20 ($\pm 0,04$)	11,1
#3	800	72	0,25 ($\pm 0,11$)	10,2
#4	950	72	0,19 ($\pm 0,07$)	10,3

A influência da temperatura final e do tempo total de ciclo de pré-cozimento sobre a estabilidade de operação da cuba nos três primeiros dias de operação (em escala de micro-ohms) é apresentada no gráfico de contorno da Figura 4.36.

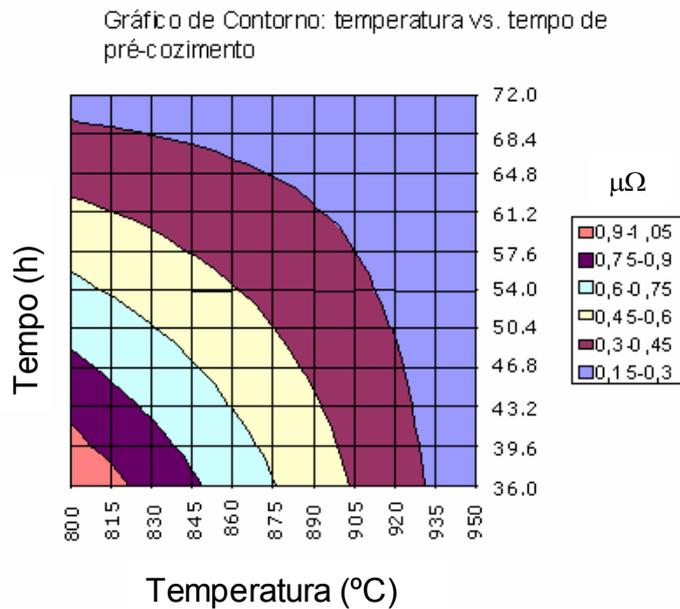


Figura 4.36 Dependência da temperatura final e tempo de pré-cozimento em relação a estabilidade da cuba. A faixa em $\mu\Omega$ refere-se ao ruído.

A Figura 4.36 sugere que as maiores temperaturas de superfície dos blocos catódicos favorecem a estabilidade da cuba. O resultado obtido experimentalmente é coerente com o descrito por Sorlie e Øye[3]. Os autores

afirmam que é possível minimizar a resistência elétrica entre o anodo e o catodo através de um aquecimento uniforme a temperaturas elevadas e com tempo suficiente para que as camadas mais inferiores do revestimento possam ser igualmente aquecidas, reduzindo os gradientes térmicos. As tensões internas geradas no interior do bloco por efeito do gradiente térmico podem eventualmente iniciar o processo de nucleação e propagação de trincas, e conseqüentemente causar danos irreversíveis ao catodo.

A influência da temperatura na superfície do catodo no momento da partida da cuba também foi objeto de estudo de Arkhipov e Pingin [34]. Os autores concluíram que a baixa temperatura final de pré-cozimento sobre a superfície do bloco catódico e do anodo causa um descontrole de voltagem e estabilidade durante a partida de cuba, culminando no fenômeno do efeito anódico prolongado, e ainda ocasionar uma distribuição não uniforme de corrente no interior dos blocos catódicos. Os autores ainda citam que a resistência (ou voltagem) inicial de operação da cuba depende não somente da temperatura final do pré-cozimento, mas também da temperatura do banho eletrolítico inserido no catodo para a partida da cuba.

Rye [49] afirma que a temperatura sub-catódica deve ser próxima a temperatura da superfície dos blocos para reduzir a voltagem da cuba no momento da partida e reduzir os distúrbios nas primeiras horas de operação. As baixas temperaturas sub-catódicas atuam como um dreno térmico do banho eletrolítico adicionado na cuba, causando um congelamento na superfície do catodo. Quando isto ocorre, uma quantidade extra de energia é fornecida à cuba para evitar o abaixamento de temperatura na superfície do catodo.

Para não agravar ainda mais a situação, o tempo entre o desligamento do pré-cozimento e a partida da cuba deve ser o menor possível, e o catodo deve estar isolado termicamente com o meio externo para que não haja uma perda acentuada de temperatura por convecção, resultando num descontrole de resistência no momento em que a cuba é colocada em operação.

O efeito do tempo de pré-cozimento no gradiente térmico no interior dos blocos catódicos é analisado a seguir, considerando os resultados de cada teste efetuado.

A Figura 4.37 apresenta a evolução do gradiente de temperatura e da voltagem de operação da cuba nas primeiras horas de operação para as condições estabelecidas no teste#1 (800°C, 36h). O tempo 0 (zero) corresponde ao período em que o equipamento de pré-cozimento foi desligado e a cuba foi colocada em operação.

No teste #1, a voltagem de partida da cuba foi de 67V e o gradiente de temperatura máximo foi atingido 1h após a partida da cuba (494°C). Após o término do período de encharque da cuba (primeiras 16 horas de operação da cuba), o gradiente reduziu para 127°C. A taxa de aquecimento do bloco catódico durante o encharque foi de 29,6°C/h, baseado na temperatura sub-catódica.

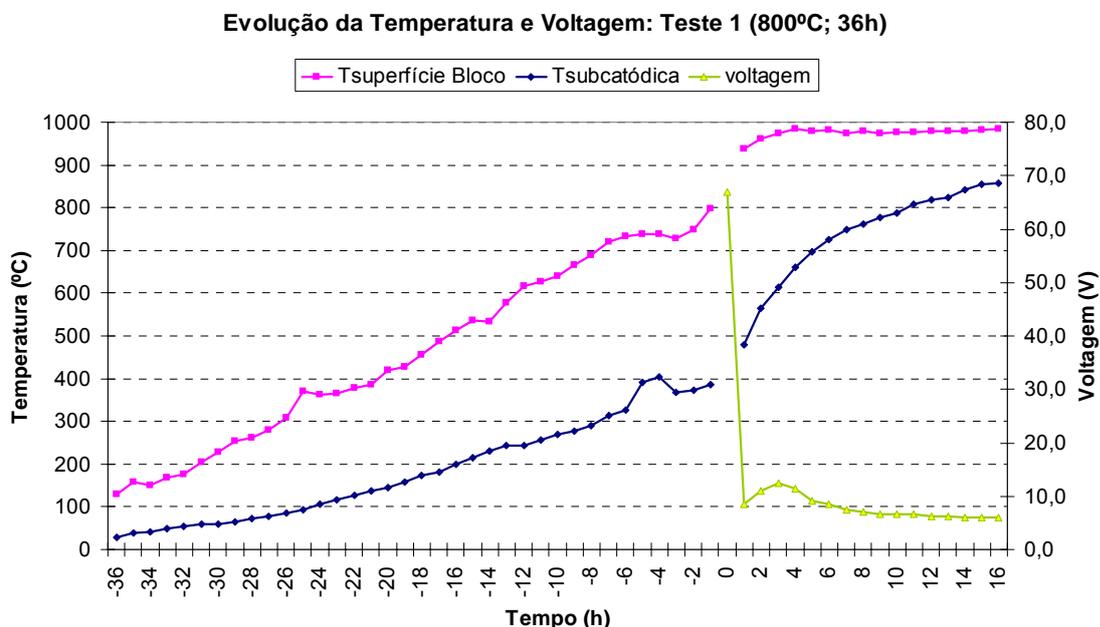


Figura 4.37 Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #1, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0).

No teste #2 (950°C, 36h) o gradiente máximo de temperatura (555°C) foi alcançado ainda durante o ciclo de pré-cozimento, 1h antes de seu término (Figura 4.38). Na partida desta cuba verificou-se uma voltagem de 59V e a taxa de aquecimento do bloco durante o encharque foi de 28,9°C/h, baseado na temperatura sub-catódica.

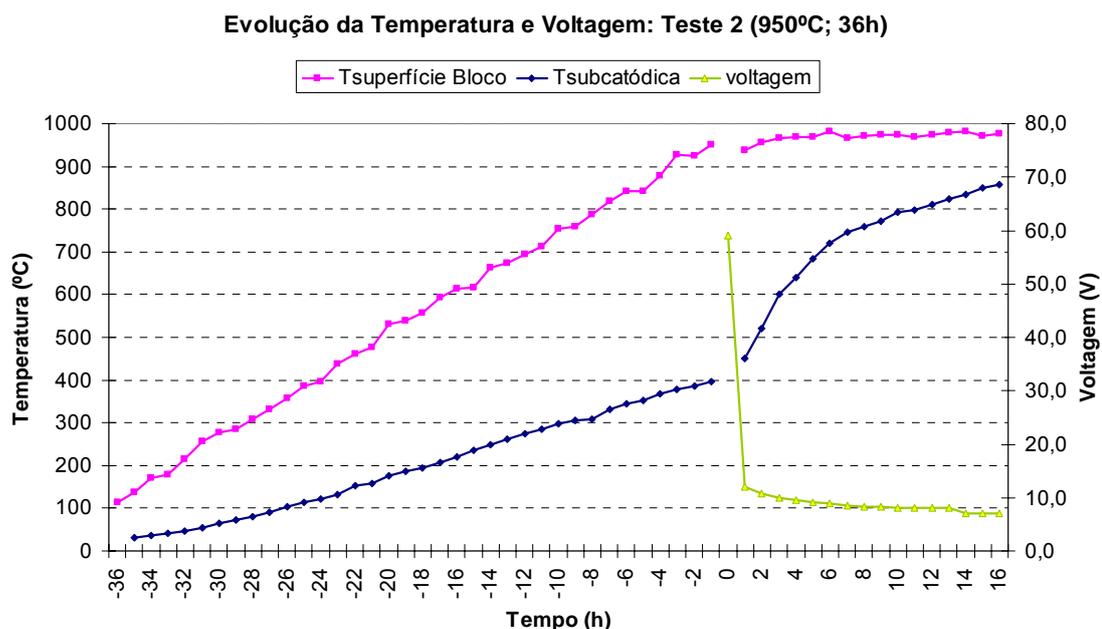


Figura 4.38 Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #2, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0).

No teste #3 (800°C, 72h), a voltagem inicial da partida foi 6V e aumentou para 20V, justamente no momento em que o gradiente térmico no interior dos blocos atingia o seu maior valor (389°C a 2h após a partida da cuba). A taxa de aquecimento no interior dos blocos catódicos durante o encharque foi de 22,9°C/h (Figura 4.39).

Finalmente no teste #4 (950°C, 72h) o gradiente máximo de temperatura no interior dos blocos catódicos foi atingido na primeira leitura após a partida da cuba (388°C) e a voltagem inicial 17V, foi bem menor se comparado com os dois testes com ciclos menores de pré-cozimento. A taxa de aquecimento dos blocos sub-catódicos durante o encharque foi de 19,1°C/h (Figura 4.40).

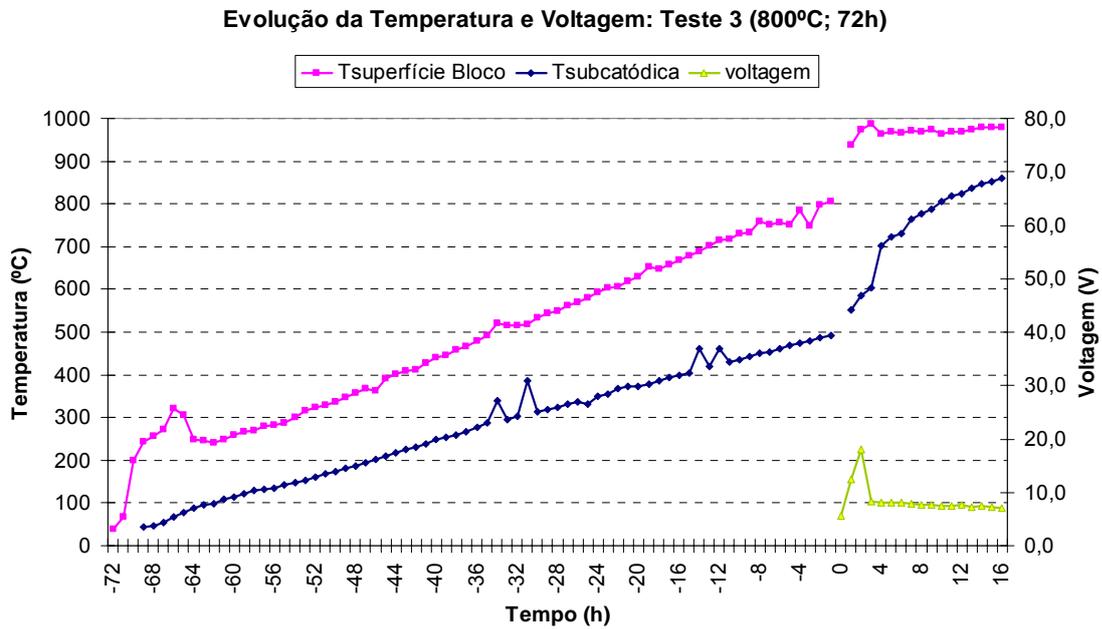


Figura 4.39 Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #3, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0).

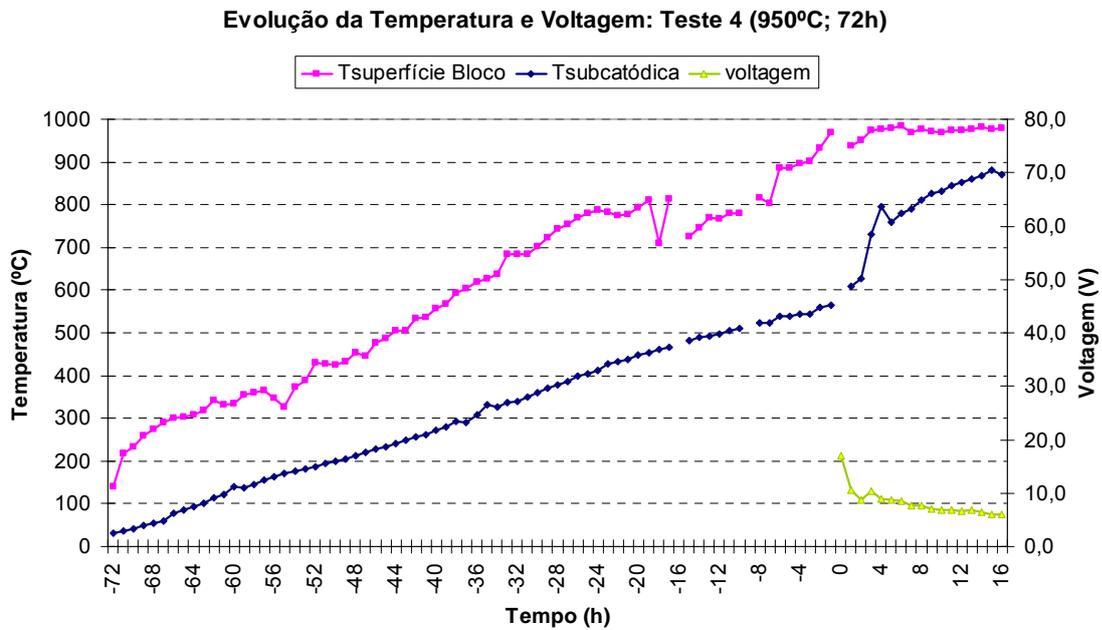


Figura 4.40 Evolução de temperatura e voltagem da cuba submetida ao teste #4, contagem regressiva para a partida da cuba (tempo = 0).

Como pode ser observado, o gradiente máximo de temperatura no interior dos blocos catódicos é verificado ou no final do ciclo de pré-cozimento ou nas primeiras horas de operação da cuba. Baseado nos resultados deste estudo é possível afirmar que os ciclos onde o gradiente de temperatura foi menor favoreceram valores mais baixos de voltagem de partida da cuba.

O resultado deste teste condiz com o estudo de Sorlie e Øye [3], que afirma que a voltagem de partida da cuba pode ser reduzida a níveis inferiores a 8V (voltagem correspondente ao fenômeno do efeito anódico) por meio do aquecimento do catodo a temperatura próxima de operação da cuba e com um tempo de pré-cozimento longo o suficiente para reduzir o gradiente térmico no catodo. Por meio da redução do gradiente térmico, é esperado que as tensões térmicas sejam minimizadas no interior do catodo, com conseqüências positivas para o aumento de vida útil do revestimento.

A importância do ciclo de pré-cozimento também foi descrita por Rolofs et al. [35]. Segundo os autores, a melhoria nas práticas de pré-cozimento ocasiona um impacto positivo na vida útil da cuba eletrolítica. O estudo ainda apontou que as melhorias obtidas no ciclo de pré-cozimento propiciam uma partida de cuba mais estável e certamente contribuem para a melhoria no controle do processo.

4.4.4 Projeto de Mudança da Curva de Pré-Cozimento da Alcoa Poços de Caldas

Seguindo os critérios estabelecidos por Kvande [23] e com base nos resultados obtidos experimentalmente, foi proposta uma nova curva de pré-cozimento para o catodo da planta de Poços de Caldas (Figura 4.41). O ciclo de pré-cozimento foi mantido em 48h, e a temperatura final foi alterada de 850°C para 910°C. A taxa média de pré-cozimento aumentou de 12,8 para 10,1°C/h. Não é esperado nenhum efeito negativo nesta mudança, uma vez que a taxa encontra-se abaixo dos valores típicos praticados (20°C/h, segundo Kvande [23]).

O tempo total na temperatura final de pré-cozimento foi aumentado de 4h (a 850°C) para 8h (a 910°C). Com isto, a temperatura final de pré-cozimento ficou mais próxima a do banho eletrolítico no momento em que a cuba é colocada em serviço. O formato da nova curva de pré-cozimento tornou-se mais suave na etapa final, e pode ser expressa conforme a equação 4.5.

$$T = 192,40 + \ln(t) + 200 \quad (4.5)$$

Onde:

T = temperatura alvo (°C);

t = tempo do ciclo de pré-cozimento (h)

Como exposto anteriormente, a maior temperatura do catodo no momento em que a cuba é colocada em operação impede que o banho eletrolítico se solidifique sobre o catodo, evitando desta forma altos valores de voltagem e gerando menos distúrbios operacionais para a cuba [49].

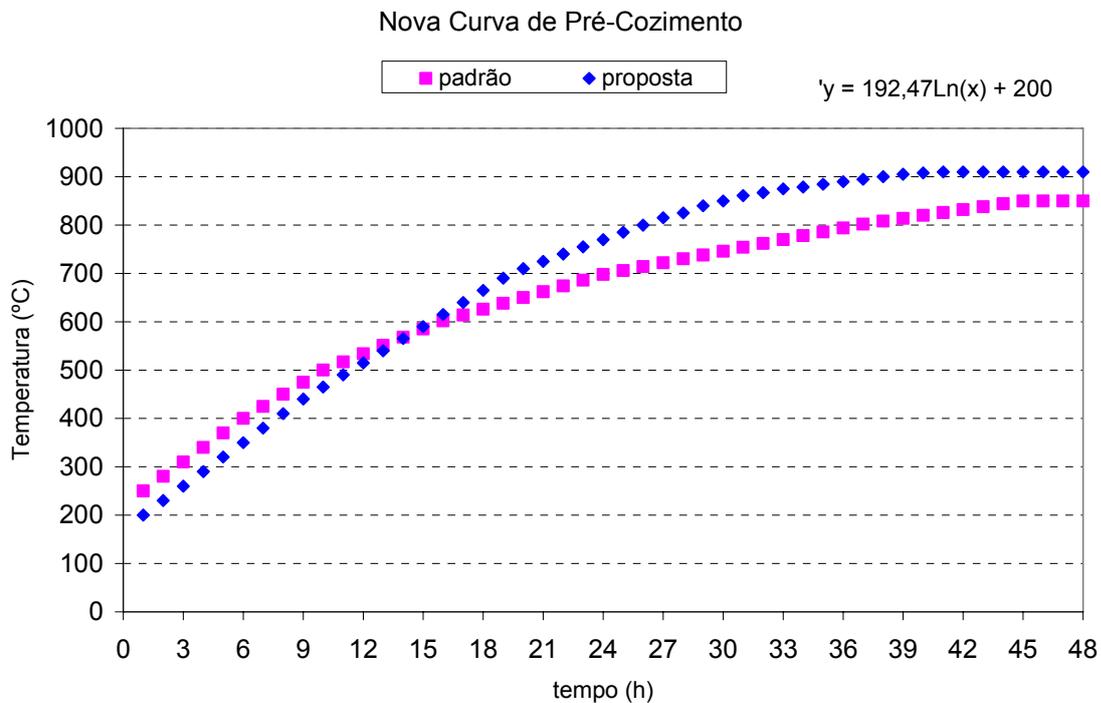


Figura 4.41 Nova Curva de Pré-Cozimento de Cubas Eletrolíticas

Para certificar a eficácia da nova curva de pré-cozimento, foram instalados termopares na região sub-catódica, seguindo os mesmos critérios utilizados no teste das diferentes curvas de pré-cozimento. Os resultados deste teste são apresentados na Figura 4.42.

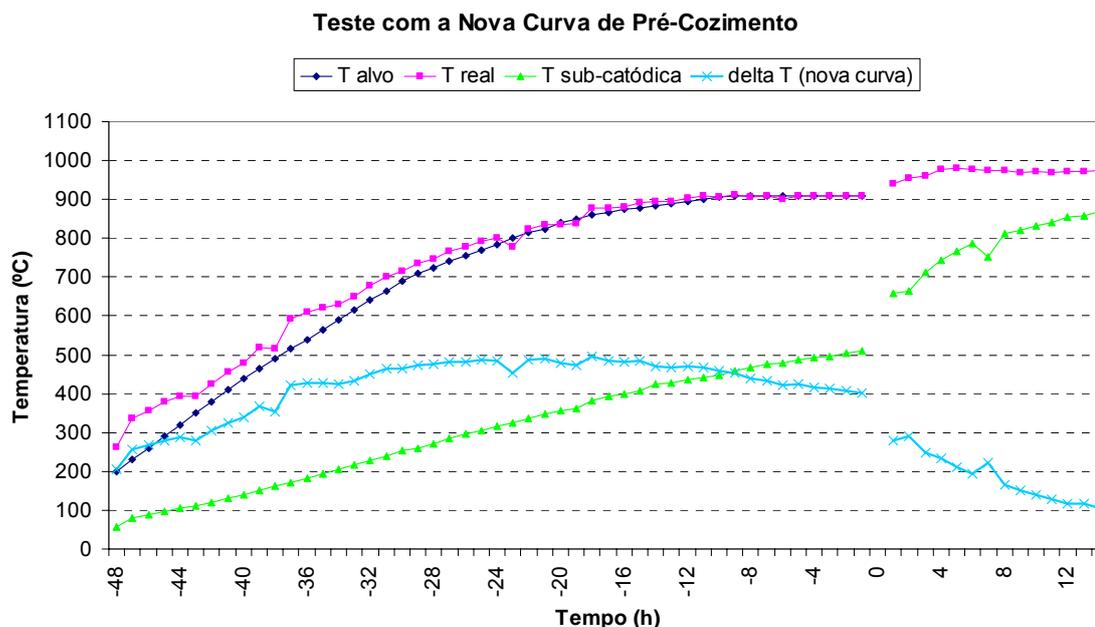


Figura 4.42 Resultado das medições de temperatura a partir da nova curva de pré-cozimento das cubas eletrolíticas (escala de tempo regressivo, sendo $t=0$ representando o momento da partida).

Como pode ser observado na Figura 4.42, o gradiente de temperatura (delta T) atinge o seu valor máximo próximo a metade do ciclo (em torno de 496°C), o que ainda não representa a melhor condição para o catodo. Na curva de pré-cozimento padrão, o gradiente máximo atingido durante o ciclo de pré-cozimento foi de 509°C . A dispersão dos valores do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos também foi reduzida com a utilização da nova curva padrão de pré-cozimento (Figura 4.43), o que já é um ganho expressivo em termos de uniformidade de temperatura no interior da cuba.

O gradiente térmico é reduzido pela maior condutividade térmica dos blocos grafitizados. Estes ainda apresentam uma maior resistência ao dano por choque térmico devido as suas propriedades peculiares (menor coeficiente de

expansão térmica e menor resistência à passagem de corrente elétrica). Diante destas considerações, recomenda-se a utilização de blocos grafitizados também para minimizar os riscos de danos por tensões térmicas.

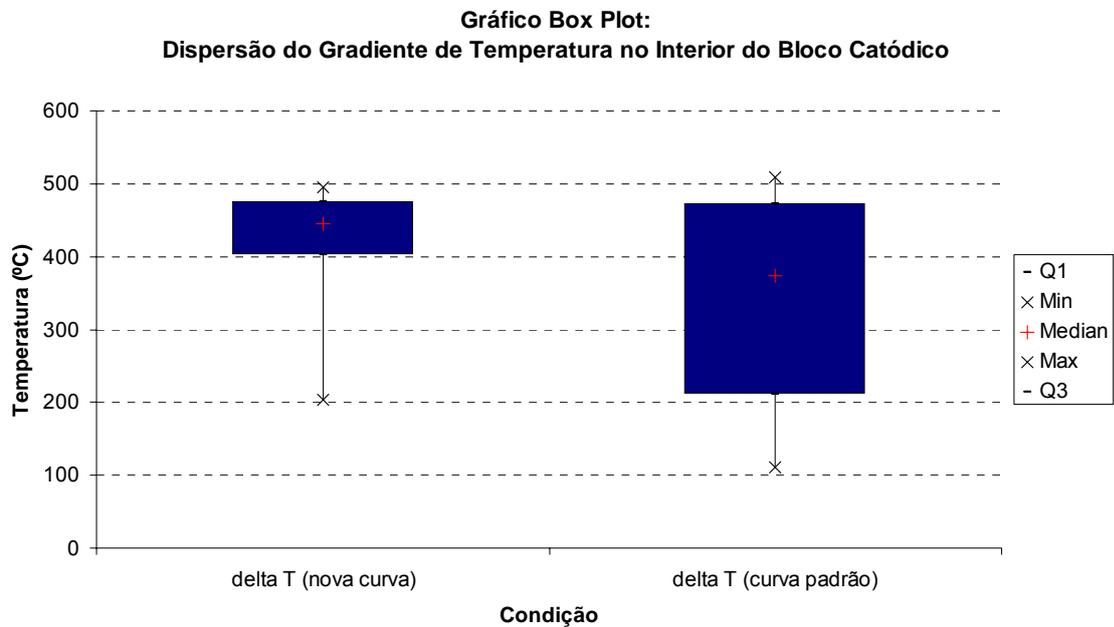


Figura 4.43 Resultado da dispersão dos valores do gradiente térmico no interior dos blocos catódicos

4.5 Resultado do Teste de Partida de Cuba

4.5.1 Histórico de Partida de Cuba

A partida da cuba eletrolítica ocorre logo após o ciclo de pré-cozimento do catodo. O tempo de encharque da cuba, ou seja, o período em que a cuba opera somente com o banho eletrolítico, sem adicionar metal líquido é de 16h em Poços de Caldas. Este tempo pode geralmente variar de 8-36h em outras fábricas [49]. No passado, as cubas eram controladas a partir dos valores de voltagem e a temperatura do banho eletrolítico era um valor monitorado. Durante o encharque, não era permitido a adição de alumina na cuba; somente criolita era utilizada para restabelecer o controle de voltagem e temperatura de banho eletrolítico quando a cuba apresentava alta resistência à passagem de corrente elétrica (efeito anódico).

Quando a adição de criolita não era suficiente para restabelecer o controle da cuba, a antecipação da adição de metal era realizada. Esta prática comprometia a função primordial do banho nas primeiras horas de operação da cuba – a selagem e calefação de micro-trincas ou buracos abertos na pasta durante a etapa de pré-cozimento [3], [49]. A quantidade de metal adicionada na cuba nova era feita em duas etapas; em cada uma, uma quantidade aproximada de 3500kg era adicionada.

O controle de química de banho era efetuado em função da idade da cuba. Nos primeiros 100 dias de operação, não era permitida a adição de fluoreto de alumínio. Os alvos de ratio (relação NaF/ AlF_3) eram estipulados em 1,20 (1-30 dias); 1,17 (31-45 dias), 1,14 (46-60 dias), 1,11 a partir de 60 dias. Não havia um tempo padrão para adição de químicos na cuba nova durante o encharque. Neste período, 600kg de carbonato de sódio (Na_2CO_3) eram adicionados na cuba.

Em relação às práticas operacionais, a responsabilidade de controle da partida da cuba foi alterada ao longo dos tempos na Alcoa Poços de Caldas, MG. No passado, havia mais responsáveis por esta prática, e, devido a restrições e reestruturação da organização, na última década houve uma série de transtornos operacionais devido a falta de pessoas treinadas e dedicadas

para desempenharem somente esta função. A figura 4.44 apresenta um breve histórico da evolução dos responsáveis por controlar e monitorar os parâmetros da cuba nova desde a década de 70 na Alcoa Alumínio, unidade Poços de Caldas, MG.

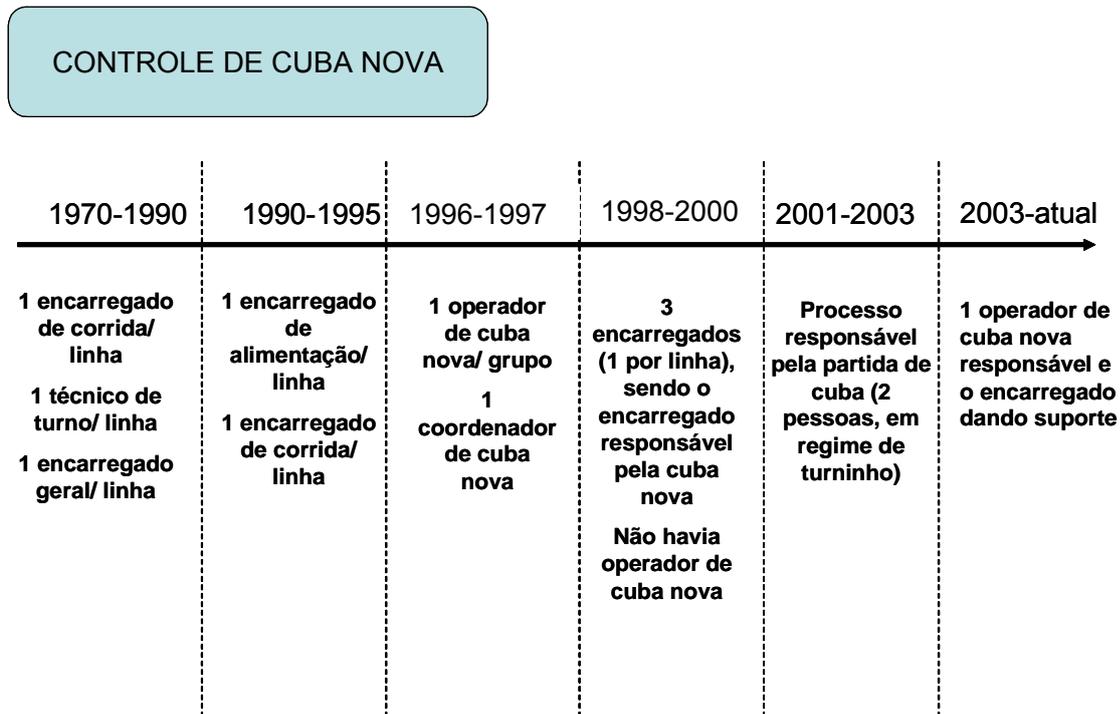


Figura 4.44 Ordem cronológica mostrando a alteração da responsabilidade pelo controle de partida e operação de cuba nova na Alcoa Alumínio S.A. – Poços de Caldas.

Somente a partir de 2003, a revisão das práticas operacionais juntamente com a seleção e treinamento de uma equipe fixa para exercer esta função permitiram uma melhora significativa no controle e estabilidade operacional da cuba.

4.5.2 Modificações no Procedimento de Partida de Cuba

Visando identificar os principais problemas relacionados a partida de cuba, foram realizados vários acompanhamentos desta tarefa junto à operação, analisando aspectos como tempo de execução, atividade realizada, seqüência, relação com as demais áreas de apoio e procedimento vigente.

Num segundo momento, foi efetuado um levantamento de dados de todas as cubas colocadas em operação no ano de 2002, visando identificar os problemas operacionais que culminaram no descontrole de temperatura durante o período de encharque (primeiras horas de operação da cuba com somente banho eletrolítico). A Figura 4.45 apresenta os principais motivos do descontrole operacional da cuba durante o encharque.

Como pode ser observado, o maior problema identificado era atribuído a pouca quantidade de banho para promover a eletrólise.

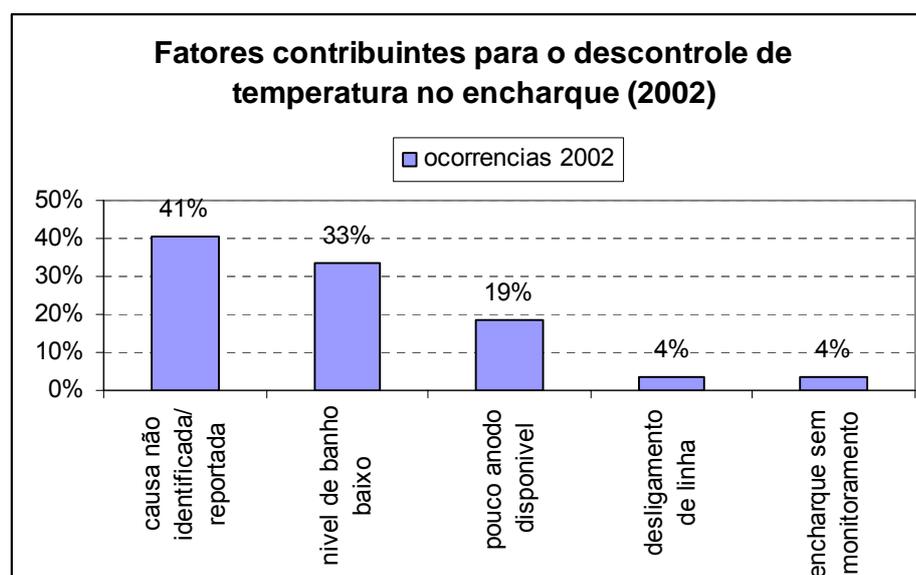


Figura 4.45 Fatores contribuintes para o descontrole de temperatura da cuba durante o encharque (base: ano 2002).

Com base em observações e acompanhamentos desta prática, juntamente com o levantamento dos problemas operacionais foram propostas algumas melhorias nas práticas operacionais e treinamento dos operadores

responsáveis por colocar a cuba em operação. Em 2002, o percentual de cubas com temperatura dentro dos limites de controle aumentou de 41% para 75% naquele ano.

No final do ano de 2004, um outro levantamento de dados foi realizado para determinar as causas do descontrole da temperatura de encharque. Novamente, a pouca quantidade de banho eletrolítico suficiente para a eletrólise foi apontada como sendo a causa principal do descontrole operacional (40%), seguida da falta de anodo disponível (20%). Este último refere-se a quantidade de anodo imersa no banho criolítico para a reação eletrolítica. As causas não identificadas foram reduzidas de 41% (2002) para 10% em 2004, podendo ser associado ao treinamento, maior conscientização e conhecimento dos operadores nesta prática (Figura 4.46).

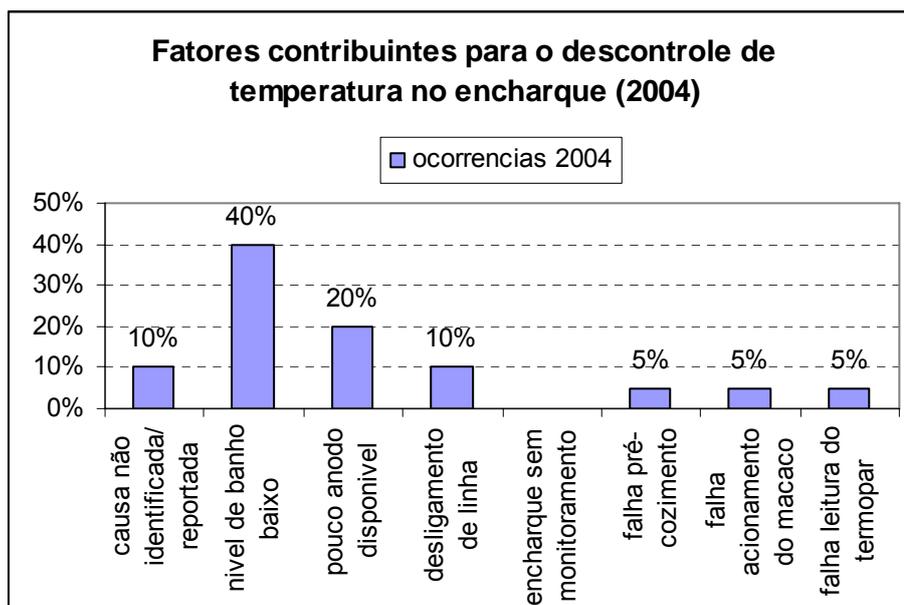


Figura 4.46 Fatores contribuintes para o descontrole de temperatura da cuba durante o encharque (base: ano 2004).

De forma geral, a pouca quantidade de banho eletrolítico para a partida de cuba gera um aumento da resistência à passagem de corrente, pois parte do banho eletrolítico adicionado se solidifica ao entrar em contato com regiões

mais frias do catodo e anodo. Conforme apresentado na Figura 4.46, quanto menor a quantidade de banho eletrolítico na partida, maior será a tendência a cuba a apresentar este comportamento.

A pouca quantidade de banho criolítico também dificulta a dissolução do material sólido adicionado nas primeiras horas de operação (e.g carbonato de sódio, banho eletrolítico granulado, alumina), favorecendo a precipitação e aumento da dificuldade à passagem de corrente no catodo. Este aumento de resistência é seguido do aumento de voltagem de operação da cuba e da temperatura do banho.

Para resolver definitivamente o problema da falta de banho eletrolítico para a eletrólise, foi implementada uma mudança na prática de partida da cuba (Figura 4.47) que consiste em adicionar todo o banho eletrolítico na cuba antes de colocá-la em operação. O cadinho é um recipiente onde o banho é armazenado. A cada partida de cuba, são utilizados 2 cadinhos de banho (cerca de 14 toneladas). No procedimento anterior, ao final do pré-cozimento, adicionava-se apenas 1 cadinho de banho (7 ton) para partir a cuba, e cerca de 40 minutos após a partida mais um cadinho de banho (7 ton) era adicionado.

Na proposta, a partida da cuba somente ocorre após todo o banho eletrolítico ter sido adicionado (14 ton, o que equivale a dois cadinhos cheios).

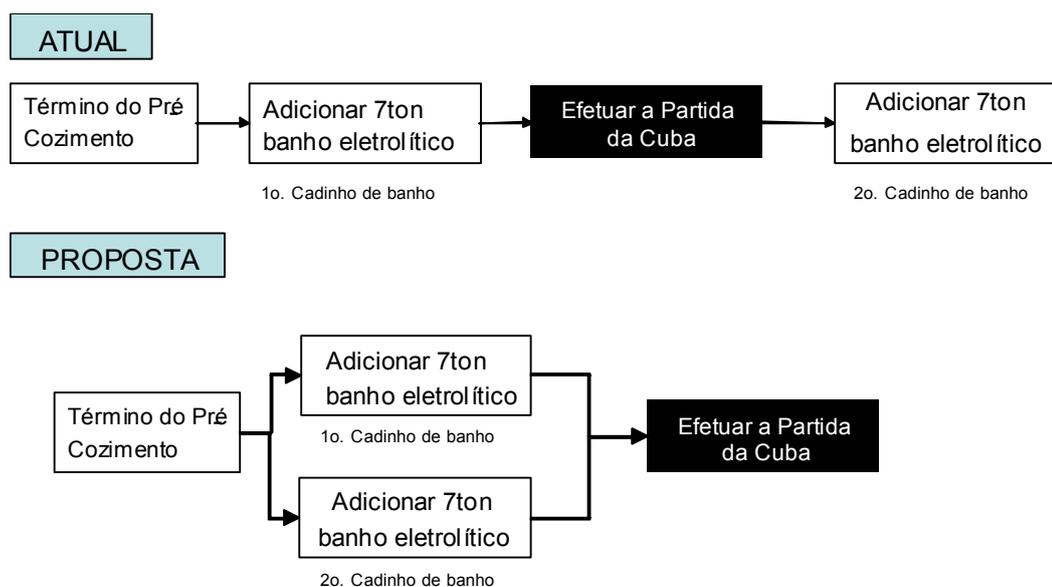


Figura 4.47 Mudança na prática-padrão de partida de cuba.

Apesar de aparentemente simples, esta modificação apresentou alguns aspectos positivos e negativos:

- Aspectos Positivos:

- Balanceamento da tarefa (a adição de banho envolve o trabalho de dois grupos de operadores, diminuindo os esforços humanos);
- A prática de partida torna-se mais rápida (a 2ª. etapa de adição de banho eletrolítico ocorria cerca de 40 minutos após a partida da cuba).
- Menor esforço requerido para controlar a cuba nas primeiras horas de operação (maior estabilidade de operação da cuba), minimizando os riscos de danos ao catodo por choque térmico.

- Aspectos Negativos:

- Maior número de pessoas mobilizadas na tarefa (disponibilidade operacional);
- Dois recipientes (cadinhos) são utilizados nesta nova prática, ao invés de um cadinho. Ao final da tarefa, este procedimento exige dos operadores a limpeza destes dois cadinhos para retirar as borras de banho eletrolítico e não contaminar o metal.

Um outro procedimento específico foi criado para garantir uma quantidade mínima de anodo para a partida da cuba. Consiste em apoiar a estrutura metálica nas extremidades e forçar o movimento do anodo em direção ao catodo. Como a estrutura metálica está apoiada, apenas o anodo se movimenta no sentido do catodo, aumentando a área útil para a eletrólise (alvo 40cm). A figura 4.48 ilustra esta operação.

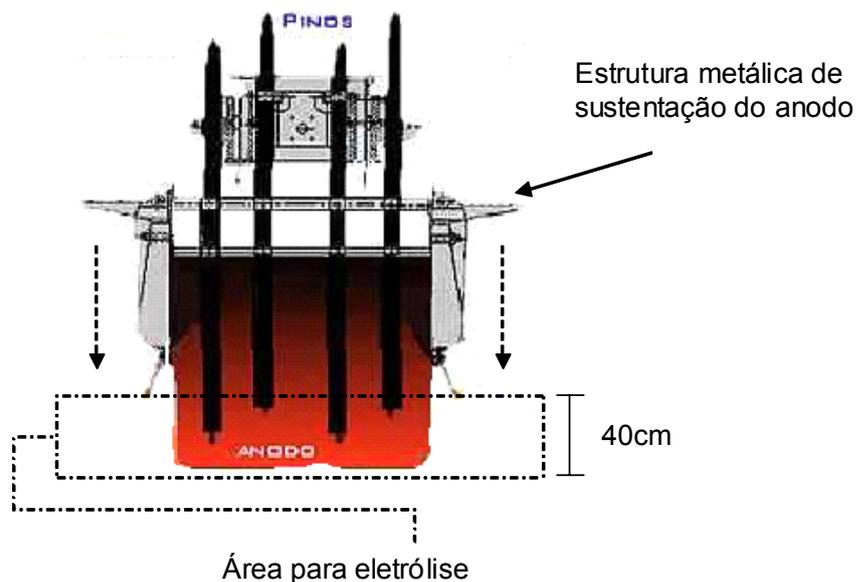


Figura 4.48 Procedimento para aumentar a área útil do anodo para o retorno da cuba em operação.

Desde que estas mudanças foram implementadas, o descontrole de temperatura do banho eletrolítico nas primeiras horas de operação da cuba passou a ser um fato raro. O controle operacional foi substancialmente melhorado, propiciando condições adequadas para o aumento de vida útil do catodo. A Figura 4.49 apresenta a evolução no controle de temperatura da cuba durante o encharque nos últimos anos. Além da melhoria nas práticas operacionais, ainda foi criado um plano de ação para um eventual descontrole de temperatura do banho eletrolítico (alvo máximo de 985°C).

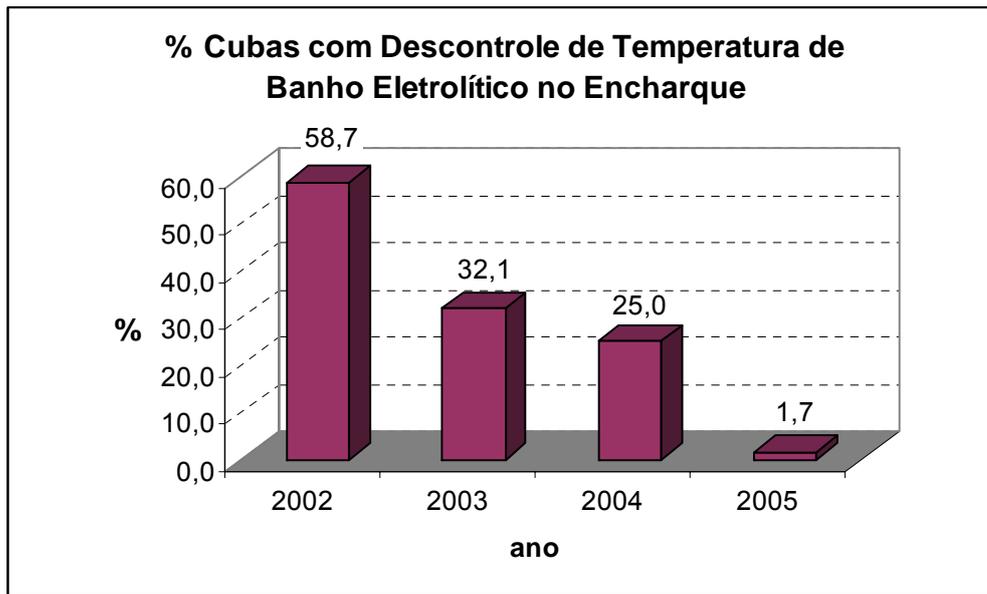


Figura 4.49 Evolução do % de cubas com descontrole de temperatura durante o encharque (primeiras horas de operação).

4.5.3 Considerações Finais

Além de um bom projeto de revestimento, uso de materiais adequados e boas práticas operacionais de pré-cozimento e partida de cubas, é ainda necessário treinar as pessoas para que o resultado de aumento de vida útil seja obtido. Neste treinamento deve constar noções de materiais e sua aplicação e cuidados que se deve tomar ao manipulá-los, a seqüência correta de montagem e os testes internos para garantir padronização de tarefas e proteção contra erros, por meio do uso de listas de verificação (check lists) e auditorias.

É fundamental que as tarefas de montagem de catodo, pré-cozimento e partida de cubas sejam realizadas por operadores treinados e experientes.

Assim como na montagem, o pré-cozimento exige constante verificação da evolução de temperatura ao longo do ciclo. Qualquer desvio deve ser corrigido imediatamente pelo operador.

A partida de cuba, uma das etapas mais críticas que envolvem o ciclo de vida da cuba, requer operadores experientes para o controle de voltagem e temperatura do banho eletrolítico.

Uma vez em operação, o controle da temperatura e química do banho, da taxa de efeito anódico e dos problemas de anodo são fundamentais para evitar danos no catodo por descontrole de temperatura ou concentração de corrente elétrica. Neste complexo sistema, é importante operar a cuba com um anodo de boa qualidade (alta densidade) e um sistema de alimentação pontual (point feeders), onde a alumina é adicionada automaticamente de acordo com a variação da resistência elétrica do banho eletrolítico. Isto permite reduzir drasticamente a ocorrência de efeito anódico na cuba.

Somente através de uma melhoria sistêmica envolvendo parte física (catodo, materiais, pré-cozimento e partida) e humana (treinamento, práticas operacionais, controle), será possível atingir melhor desempenho de vida útil de cubas eletrolíticas, independentemente da indústria de alumínio em questão.

5. CONCLUSÕES

Baseado nas informações contidas neste trabalho é possível concluir que não é possível almejar uma vida útil elevada para a cuba sem identificar, por meio de um estudo sistêmico, os principais fatores que levam à falha prematura do catodo.

Nestes fatores, destacam-se a realização de autópsias, num contexto mais amplo, visando avaliar os mecanismos de falha do catodo, o desgaste dos materiais, as reações químicas e a partir da identificação dos pontos vulneráveis propor alternativas no sentido de tornar o revestimento mais robusto e conseqüentemente alcançar uma vida útil superior.

Por meio da execução de autópsia, foi possível identificar o excesso de isolamento nas cabeceiras de cubas que estavam levando ao desgaste prematuro dos blocos de carbono e reduzindo consideravelmente a vida útil das cubas. Foi sugerida a retirada das lajotas refratárias e uso de blocos de carbono com maior condutividade térmica para ajudar na formação de banho congelado (aresta) sobre os blocos de carbono e com isto minimizar o desgaste por corrosão físico-química provocado pelo contato com o banho e metal.

Os casos mais comuns de formação de trincas no bloco catódico estavam relacionados com a falta de material isolante adjacente que permitisse acomodar a expansão térmica dos blocos sob alta temperatura e pela presença de isoterms críticas que geram trincas. O uso de blocos catódicos grafitizados, além de possuir melhores propriedades elétricas e melhor desempenho operacional, não apresentou a formação de trincas internas, conforme evidenciado em autópsia.

O heaving (erguimento do catodo) e formação de sais cristalinos não foram presenciados na cuba com bloco grafitizado, o que é fundamental para garantir estabilidade e controle de processos durante a operação da cuba. Ainda foi verificado que o refratário utilizado era inadequado por conter alto teor de alumina em sua composição, o que favorecia a reação com a criolita e vapores

do banho eletrolítico. Esta constatação resultou na mudança de refratário por outro com maior teor de sílica.

A região periférica do catodo (cabeceiras) foi modificada após constatação da presença de material solidificado que diminuía a cavidade real naquela região. Este fato estava relacionado a ausência de passagem de corrente e conseqüentemente a baixa temperatura em relação as demais áreas internas do catodo. Os estudos mostraram que o problema poderia ser resolvido com a instalação de mais dois blocos catódicos (um por lado) nas regiões periféricas.

Baseado nas principais modificações de projeto sugeridas nas autópsias, o modelo econômico calculado para a conversão das cubas para blocos grafitizados e demais melhorias mostrou-se extremamente favorável. O maior custo inicial para a instalação da nova geração de catodos permitirá, dentro de um horizonte de 10 anos, um aumento de lucros total da ordem de US\$ 1,300,000.00 considerando para este resultado o aumento de amperagem em +2,2kA, um aumento de eficiência de corrente em + 1% e um aumento de vida útil do catodo em +200 dias.

A vida útil do novo projeto para compensar o investimento realizado deve ser de no mínimo 1867 dias, com uma eficiência de corrente de 91,55%.

Com relação ao pré-cozimento, foi verificado que o gradiente de temperatura interna do bloco é mais dependente do tempo total de ciclo do que da temperatura final.

Por outro lado, as cubas mostraram-se mais estáveis quando a temperatura final do ciclo se aproximou dos valores próximos aos praticados durante a operação regular da cuba. Por este motivo, o ciclo de pré-cozimento deve ser direcionado para maior tempo total (mais horas) e temperatura final próxima ao do banho eletrolítico, permitindo ao catodo uma cura adequada dos materiais refratários e gradientes térmicos no interior dos blocos reduzidos, o que dificulta o aparecimento de trincas.

A maior estabilidade da cuba também é um fato crítico e depende da temperatura de superfície do catodo após o pré-cozimento. Quanto mais aquecido estiver, menor a possibilidade de congelar banho eletrolítico e

aumentar a resistência à passagem de corrente nas primeiras horas de operação da cuba.

Baseado no estudo do pré-cozimento, uma nova curva foi proposta mantendo o ciclo de 48h e aumentando a temperatura final de 850 para 910°C, ficando mais próximo da temperatura de operação da cuba. O formato da nova curva de pré-cozimento tornou-se mais suave no final do ciclo, utilizando-se para tal um modelo matemático.

Apesar de a temperatura final ser maior que a anteriormente praticada, a nova curva de pré-cozimento propiciou uma redução no gradiente térmico no interior do bloco em torno de 10°C, porém esta melhoria ainda não representa a melhor condição para o catodo. Outro benefício foi a melhor uniformidade da temperatura no interior da cuba durante do novo padrão de pré-cozimento.

Na partida de cuba, houve uma melhora substancial nas práticas operacionais refletidas nos resultados de controle de temperatura de banho eletrolítico nas primeiras horas de operação. Em um estudo de análise de falhas, a falta de banho eletrolítico foi apontado como sendo o principal fator que leva ao descontrole de temperatura da cuba durante o encharque (40% das ocorrências), seguida pela falta de anodo disponível (20%).

Desde que as melhorias foram implementadas, o percentual de cubas com descontrole de temperatura foi reduzido de 59% (2002) para menos de 2% (2005).

A revisão das práticas operacionais como o pré-cozimento e partida de cuba, o treinamento dos operadores e o acompanhamento sistemático desta atividade possibilitaram atingir níveis de excelência operacional. No entanto, a busca de melhores resultados de vida útil deve ser um desafio contínuo. Além dos fatores anteriormente mencionados, é importante que o pessoal envolvido na operação das cubas esteja ciente e bem treinado em suas funções, uma vez que o resultado final de vida útil será expresso pela contribuição de cada variável que cerca este complexo sistema.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade dos trabalhos contidos neste estudo, sugere-se:

- Avaliar a substituição do cimento carbonáceo pela argamassa de carbetto de silício para junção dos blocos de carbono nas laterais e cabeceira.
- Realizar uma autópsia em cubas teste utilizando blocos 100% grafite para verificar integridade do revestimento e presença de trincas. Este tipo de bloco é mais vantajoso sob o aspecto financeiro e pode eventualmente substituir os blocos catódicos grafitizados.
- Avaliar a nova curva de pré-cozimento com o novo projeto de cubas, utilizando blocos grafitizados.
- Estudar a reutilização da carcaça em cada revestimento de cuba para verificar integridade da chaparia metálica e definir critérios para descarte do material a fim de evitar falhas de catodo relacionadas a deformação permanente de carcaça.
- Avaliar a substituição do pré-cozimento com queima de óleo por queima de gás, para melhorar a eficiência de combustão e garantir maior uniformidade de temperatura ao longo do catodo.
- Aumentar o número de queimadores utilizados no pré-cozimento visando maior uniformidade de temperatura no catodo.
- Avaliar o aumento do tempo de pré-cozimento tendo como parâmetro o gradiente térmico no interior dos blocos catódicos e a voltagem inicial de partida da cuba.
- Investigar o comportamento da perda catódica mediante variação da acidez do banho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H. Introduction to aluminum electrolysis. **Aluminium-Verlag**, v.2, p.1-8; 127-134, 1993.
- [2] **Anuário estatístico da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL)**, 2004.
- [3] SORLIE, M.; ØYE, H.A. Cathodes in aluminium electrolysis. **Aluminium-Verlag**, v.2, p. 4-25; 74-101; 282-361, 1993.
- [4] HALE, W.R. In: JOURNAL OF METALS. **Proceeding...** v.41, n.11, p.20, 1989.
- [5] MCCLUNG, M.; ZERKLE, R. Autopsy procedures and results at Century Aluminum of West Virginia. In: TMS ANNUAL MEETING, 133., 2004, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA: [TMS], 2004, p.213.
- [6] SØRLIE, M.; HVISTENDHAL, J.; ØYE, H.A. Early failure mechanisms in aluminium cells cathodes. In: TMS ANNUAL MEETING, 110., 1992, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA: [TMS], 1992, p. 299-308.
- [7] BRILLOIT, P.; LOSSIUS, L.P.; ØYE, H.A. Penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis: Part I. laboratory experiments. **Metallurgical Transactions B**, v. 24B, n. 2, p. 75-89, 1993.
- [8] BELITSKUS, D. Characterization of crushabilities of electrically calcined anthracite particles. In: TMS ANNUAL MEETING, 116., 1987, Denver, USA. **Proceedings...** Denver, USA: [TMS], 1987, p. 563-569.
- [9] FAANES, B.M. et al Ramming paste related failures in cathode lining. In: TMS ANNUAL MEETING, 118., 1989, Las Vegas, USA. **Proceedings...** Las Vegas, USA: [TMS], 1989, p. 633-639.
- [10] LARSEN, B.; SORLIE, M. Stress analysis of cathode bottom blocks. In: TMS ANNUAL MEETING 118., 1989, Las Vegas, USA. **Proceedings...** Las Vegas, USA, [TMS], p. 641-646.
- [11] ROLF, R.L.; PETERSON, R.W. Compressible insulation to reduce potlining heaving in Hall-Heróult cells. In: TMS ANNUAL MEETING 116., 1987, Denver, USA. **Proceedings...** Denver, USA , [TMS], p. 209-213.

- [12] KURE, T.; KAWANO, K. Life of 125kA prebaked potline. In: LIGHT METALS 1978, Denver, USA. **Proceedings...**Denver, USA, [TMS], v1, p. 255-267 [TMS]
- [13] LEROY, M. In: ALUMINIUM ELECTROLYSIS WORKSHOP, Pittsburgh, USA: Carnegie-Mellon University, 1987.
- [14] JOHANSSON, S.F. An alternative method for evaluation of resistance of pot insulation to bath attack. In: TMS ANNUAL MEETING 115., 1986, New Orleans, USA. **Proceedings...** New Orleans, USA , [TMS], v.2, p. 501-514.
- [15] BREKKLE, S. In: INTERNATIONAL COURSE ON PROCESS METALLURGY OF ALUMINUM, Trondheim, Norway, 1982.
- [16] WELCH, B.J.; GRJOTHEIM, K. In: TMS ANNUAL MEETING 117., 1988, San Antonio, USA. **Proceedings...** ... San Antonio, USA , [TMS], p. 613.
- [17] RAO, A.N. Proc. Int. Conf. Aluminum (INCAL), New Dehli, India, 1985, p.151.
- [18] SCHIMIDT-HATTING, W.; BOHNER, H.O.; BERNHAUSER, E. Measures in a reduction plant in the case of a power cut and power failure. In: TMS ANNUAL MEETING 107., 1978, Denver, USA. **Proceedings...**Denver, USA, [TMS], v.1, p. 245-253.
- [19] BENTZEN, H.; HVISTENDAHL, J.; JENSEN, M.; MELAS, J.; SORLIE, M. Gas preheating and start of Soderberg cells. In: TMS ANNUAL MEETING 120., 1991, New Orleans, USA. **Proceedings...** New Orleans, USA , [TMS], p. 741-747.
- [20] REVERDY, M. Start-Up and Early Operation. In: 9TH INTERNATIONAL COURSE ON PROCESS METALLURGY OF ALUMINUM, Trondheim, Norway, 1990.

- [21] PELTIER, G.R.; STOCKMAN, G.E. Cathode preheat and startup temperatures and bottom block displacements. In: TMS ANNUAL MEETING 118., 1989, Las Vegas, USA. **Proceedings...** Las Vegas, USA, [TMS], p. 185-190.
- [22] LETIZIA, I.; BIZZARRI, C. In: PROC. INT. CONF. ALUMINUM (INCAL), New Dehli, India, 1985, pp,14.
- [23] KVANDE, H Cell Start-Up. In: 15TH INTERNATIONAL COURSE ON PROCESS METALLURGY OF ALUMINUM, Trondheim, Norway, 1996.
- [24] LORENTZEN, O.; RYE, K. The new Elkem aluminum gas preheating system for Prebaked and Soderberg cells. In: 9TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LIGHT METALS REDUCTION, Ed. J. Thonstad, NTNU, Trondheim, Norway, 1997.
- [25] PEYNEAU, J.M. Design of highly reliable pot linings. In: TMS ANNUAL MEETING 118., 1989, Las Vegas, USA. **Proceedings...** Las Vegas, USA, [TMS], p. 175-181.
- [26] REVERDY, M. Start-up and early operation of modern cells. In: 2ND AUSTRALASIAN ALUMINUM SMELTER COURSE, Sidney, Australia, 1987.
- [27] EL-RAGLY, S.M.; IBRAHIEM, M.O.; AHMED, F.M.; AHMED, H.A. Operational changes in carbon cathode of aluminum Cells. In: TMS ANNUAL MEETING 132., 2003, San Diego, USA. **Proceedings...**San Diego, USA, [TMS], p. 627-631.
- [28] MIRCHI, A.A.; CHEN, W. Comparative characterization of graphitized and gaphitic cathode blocks. In: TMS ANNUAL MEETING 132., 2003, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA, [TMS], p. 617-624.
- [29] FOURCAULT, R.; SAMANOS, B. 2ND AUSTRALASIAN ALUMINUM SMELTER COURSE, Sidney, Australia, 1987.
- [30] SCHNITTKER, A.; NAWROCKI, H. Performance of graphitized carbon cathode blocks. In: TMS ANNUAL MEETING 132., 2003, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA, [TMS], p. 641-645.

- [31] TODA, S.; WAKASA, T. Improvement of abrasion resistance of graphitized cathode block for aluminum reduction cells. In: TMS ANNUAL MEETING 132., 2003, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA, [TMS], p. 647-653.
- [32] LOMBARD, D. et al Aluminum Pechiney experiences with graphitized cathode blocks In: TMS ANNUAL MEETING 127., 1998, San Antonio, USA. **Proceedings...** San Antonio, USA, [TMS], p. 653.
- [33] HOMSI, P.; BICKERT, C. Cathode block material evolution and experience on modern cells. In: TMS ANNUAL MEETING 117., 1988, San Antonio, USA. **Proceedings...** San Antonio, USA, [TMS], p. 127.
- [34] ARKHIPOV, G.V.; PINGIN, V.V. Investigating thermoelectric fields and cathode bottom integrity during cell preheating, start-up and initial operating period. In: TMS ANNUAL MEETING 131., 2002, Seattle, USA. **Proceedings...** Seattle, USA, [TMS], p. 347-354.
- [35] ROLOFS, B.; EISMA, D.; DICKINSON, G.; HUNZINGER, D. Thermal bake-out of aluminum reduction cells, a technology for the future. In: TMS ANNUAL MEETING 131., 2002, Seattle, USA. **Proceedings...** Seattle, USA, [TMS], p. 343-346.
- [36] LOSSIUS, L.P.; ØYE, H.A. Melt penetration and chemical reactions in 16 industrial aluminum carbon cathodes. **Mettalurgical and Material Transactions B**, v. 31B, n. 12, p. 1213-1224, 2000.
- [37] BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Projeto de doutorado seleção de materiais para cubas eletrolíticas da indústria do alumínio, PPG-CEM, UFSCar, 2005.
- [38] DELL, B.M.; PETERSON, R.W.; RUMBLE, J.N. **J.Metals**, v.20, n.9, p.55, 1968.
- [39] SILJAN, O.J.; GRANDE, T.; SHONING, C. Refractories for aluminium electrolysis cells. Part I: deterioration mechanisms based on phase equilibria. **Aluminium**, v. 77, n. 4, p. 294-300, 2001.

- [40] RUTLIN, J.; GRANDE, T. Fluoride attack on alumino-silicate refractories in aluminium electrolysis cells. In: TMS ANNUAL MEETING 126., 1997, Orlando, USA. **Proceedings...** Orlando, USA, [TMS], p. 295-301.
- [41] SCHØNING, C.; GRANDE, T.; SILJAN, O.J. Cathode refractory materials for aluminium reduction cells. In: TMS ANNUAL MEETING 128., 1999, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego, USA, [TMS], p. 231-238.
- [42] SILJAN, O.J. Refractory materials for the primary aluminium industry. **Ceramic News**, v.7, n. 2, p. 14-22, 2000.
- [43] SILJAN, O.J.; GRANDE, T.; SHØNING, C. Refractories for aluminium electrolysis cells. Part IV: comparison of laboratory investigations and autopsies of pot linings. **Aluminium**, v. 77, n. 10, p. 809-814, 2001.
- [44] BRUNK, F. Corrosion and behavior of fireclay bricks of varying chemical composition used in the bottom lining of reduction cells. In: TMS ANNUAL MEETING 123., 1994, San Francisco, USA. **LIGHT METALS, 1994. Proceedings...** San Francisco, USA, [TMS], p. 477-482.
- [45] SILJAN, O.J.; SCHONING, C.; GRANDE, T. State-of-the-art alumino-silicate refractories for Al electrolysis cells. **JOM**, v.63, p. 46-54, May 2002.
- [46] WALZ, W. Basic principles for the optimization of the refractory barrier in aluminium electrolytic cells. **Interceram**, v. 50, n. 3, p. 170-175, 2001.
- [47] ØYE, H.A.; WELCH, B.J. Cathode performance: the influence of design, operations, and operating conditions. **JOM**, p. 18-23, February 1998.
- [48] ØYE, H.A. The principles of aluminium electrolysis, Lecture presented at a cell autopsy course, Poços de Caldas, MG, Brazil, July 2003.
- [49] RYE, K.A. Preheating and start-up of aluminium pots, Lecture presented at the 24th Int, Course on Process Metallurgy of Aluminum, Trondheim, Norway, July 2005.
- [50] MONTORO, E.R. DOE Fatoriais, Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR), São Luis, MA, Agosto 2001.
- [51] HASSELMAN, D.P.H.; HELLER, R.A. **Thermal stresses in materials and structures in severe thermal environments**, New York, USA: Plenum Publishing Company, 1980.

- [52] BORGES, J.; BAKER, N. **Estudo comparativo de desempenho dos blocos catódicos na Albrás**. In: I Seminário de Redução do Alumínio, ABAL, 20 e 21 de novembro de 2003 – Espaço ABM – São Paulo, SP.
- [53] ALLARD, B. et all **Fracture Behaviour of Carbon Materials for Aluminum Smelters**, Lecture presented at AIME 1991.
- [54] CALLISTER, W.D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**: Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC, 2002, p. 129-160.