



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) C1 0512369-0 F1

(22) Data do Depósito: 26/09/2007

(45) Data de Concessão: 09/10/2018



(54) Título: MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO DE CARBONO, ADEQUADO PARA USO COMO UM ANODO EM UMA CUBA DE REDUÇÃO DE ALUMÍNIO E PARA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO POR MEIO DE ELETRÓLISE DE SAL FUNDIDO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E ELETRODOS DE CARBONO

(51) Int.Cl.: C25B 11/12; C25C 3/12; C25B 11/00

(30) Prioridade Unionista: 29/09/2006 US 11/540,419

(73) Titular(es): CII CARBON LLC. CENTURY ALUMINUM COMPANY

(72) Inventor(es): LESLIE C. EDWARDS; M. FRANZ VOGT; RICHARD O. LOVE; J. ANTHONY ROSS; WILLIAM ROGERS MORGAN, JR

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/09/2007

Relatório Descritivo do Certificado de Adição de Invenção para
**"MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO DE CARBONO, ADE-
QUADO PARA USO COMO UM ANODO EM UMA CUBA DE REDUÇÃO
DE ALUMÍNIO E PARA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO POR MEIO DE ELE-
TRÓLISE DE SAL FUNDIDO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E ELETRODOS
5 DE CARBONO"**.

O pedido trata de um Certificado de Adição de Invenção do
PI0512369-0 de 23/05/2005.

O presente Pedido de Patente é um pedido de continuação-em-
10 parte do Pedido de Patente U.S. Nº de Série 10/874.508, depositado em 22
de junho de 2004, em nome de Leslie Edwards, M. Franz Vogt, Richard O.
Love, J. Anthony Ross e William Morgan Jr. Este Pedido de Patente é para
ser aqui totalmente incorporado, pela referência específica mencionada.

A presente invenção refere-se a um eletrodo, por exemplo, um
15 anodo, para uso na fabricação de alumínio, mediante eletrólise de um sal
fundido de óxido de alumínio, por exemplo, em uma cuba de redução de
alumínio. Mais particularmente, a invenção refere-se a um processo de fabri-
cação de um anodo para uso em cubas de redução de alumínio.

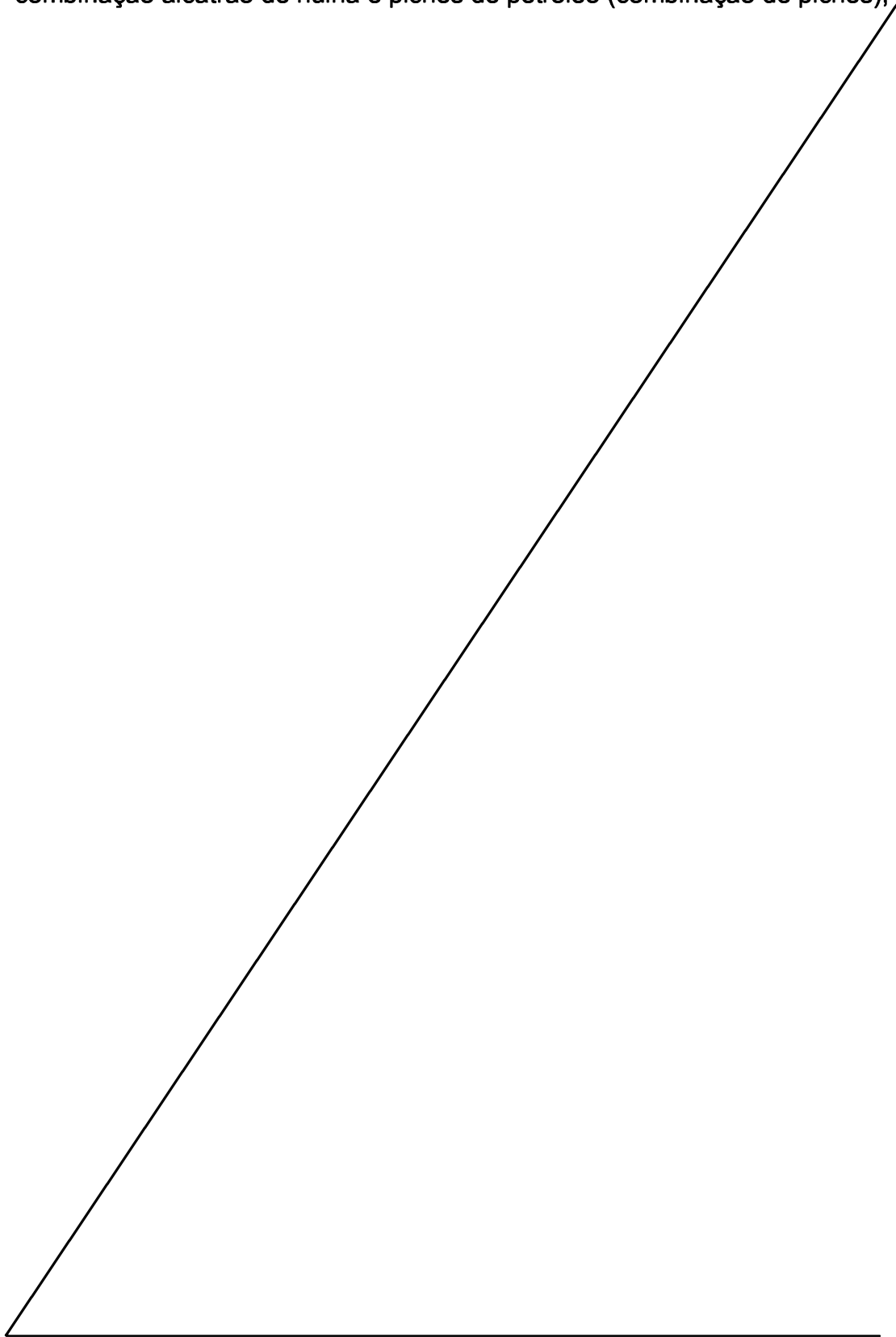
É conhecida a fabricação de alumínio através da eletrólise de
20 sal fundido de óxido de alumínio dissolvido em um banho de fluoretos de
alumínio e sódio, ou criolita, usando um anodo de carbono. Normalmente, tal
processo de eletrólise é conduzido em uma temperatura de cerca de 900 a
1000°C. Nesse processo, o anodo de carbono é consumido mediante oxida-
ção, devido ao oxigênio produzido pela decomposição de óxido de alumínio
25 em metal de alumínio.

Em processos comerciais de produção de anodo, os coques de
petróleo esponjosos calcinados ou coques de alcatrão de hulha, junto com
restos ou matéria residual de anodo de carbono reciclado, são usados para
proporcionar um agregado que é depois separado em diferentes frações de
30 tamanho. Tipicamente, podem existir entre 3-6 diferentes frações de tama-
nho. Uma abordagem comum é separar o agregado em três frações: uma
fração de "matéria residual", uma fração "grossa" e uma fração de "finos". As

Segue-se folha 1a

1a

frações de diferentes tamanhos são depois recombina-
das em proporções
fixas e misturadas com um aglutinante, tal como, alcatrão de hulha, ou uma
combinação alcatrão de hulha e piches de petróleo (combinação de piches),



Segue-se folha 2

com subsequente modelagem e cozimento a uma elevada temperatura, por exemplo, cerca de 1100°C, para formar o anodo comercial. A fabricação de tais anodos comerciais requer um coque que apresente um baixo teor de matéria volátil, teores de vanádio e níquel abaixo de 500 ppm e teor de enxofre abaixo de 4%, em peso, preferivelmente, abaixo de 3%, em peso. Além disso, para apresentar teores de impurezas relativamente baixos, os coques usados na produção de anodo comercial são de estrutura ligeiramente anisotrópica. Este coque é preferencialmente o coque esponjoso calcinado. Ao contrário dos coques anisotrópicos, os coques isotrópicos são coques com uma estrutura ou textura granular fina, que exhibe similares propriedades em todas as direções. Isto é, os coques anisotrópicos apresentam uma textura mais grossa e as propriedades são direcionalmente dependentes. O exemplo extremo de um coque anisotrópico é o coque agulha, o qual apresenta uma estrutura alongada ou tipo fita. O coque esponjoso de ação retardada usado na fabricação de anodos, apresenta uma estrutura heterogênea, com uma mistura de estruturas isotrópicas e anisotrópicas.

O coque tipo "detonação" (shot coke) é uma forma de coque isotrópico, com uma estrutura bastante singular. Ele apresenta uma estrutura fina com propriedades direcionais uniformes, e as partículas tendem a ser de formato mais esférico e de tamanho mais uniforme. O coque de detonação, tipicamente, também apresenta uma macroporosidade mais baixa (porosidade > 1 µm) e uma microporosidade mais alta (porosidade < 1 µm) do que os coques esponjosos de ação retardada usados na fabricação de anodos.

Existe um grande suprimento de materiais de coque isotrópico e coque de detonação no mundo e esses materiais são de preço significativamente inferiores que os tradicionais coques verdes de grau de fabricação de anodo. Os níveis de impureza são, tipicamente, mais altos que os dos coques de grau de fabricação de anodo, particularmente, impurezas como enxofre, vanádio e níquel, sendo este o primeiro fator implicativo para o seu baixo custo.

A indústria de alumínio tem evitado o uso de coques isotrópicos, particularmente, os coques de detonação para a fabricação de anodos, pelo

67

fato dos mesmos apresentarem altos coeficientes de expansão térmica (CTE). Os anodos produzidos com esses materiais podem se romper de forma catastrófica durante o rápido cozimento que ocorre nas cubas de eletrólise de alumínio. Isto gera uma produção perigosa e dispendiosa para a instalação ou fundição de alumínio.

Como resultado, o coque de detonação, o qual apresenta níveis de impureza mais altos, estrutura mais isotrópica e maior coeficiente de expansão térmica quando calcinado, nunca foi usado com sucesso na produção de anodos comerciais.

Em particular, os anodos de carbono, produzidos a partir de um agregado compreendendo mais de 5% em peso de coque de detonação, exibe uma propensão de ruptura por choque térmico devido ao alto coeficiente de expansão térmica e a resistência do anodo é enfraquecida devido à dificuldade na aglutinação das partículas de coque de detonação com alcatrão de hulha ou combinação de piches. Assim, a velocidade de sucateamento de anodo, de anodos preparados de coque de detonação é inaceitavelmente alta, e a perda de carbono do anodo nas cubas de redução de alumínio cria um grave e inaceitável rompimento com o processo de fundição.

Ao se discutir o coque de petróleo, é essencial reconhecer que existem três diferentes tipos de processos de coqueificação e o coque de petróleo produzido de cada processo é distintamente diferente. Esses processos – de ação retardada, fluido e coqueificação flexível, são todos efetivos na conversão de frações de petróleo de hidrocarbonetos pesados em frações gasosas e líquidas de hidrocarbonetos mais leves de maior valor e concentração dos contaminantes (enxofre, metais, etc.) no coque sólido.

O coque de petróleo do processo de ação retardada é descrito como coque esponjoso de ação retardada, coque de detonação ou coque de agulha, dependendo de sua estrutura física. O coque de detonação é mais prevalecente quando se processa a unidade sob severas condições, com bastante resíduo de óleo bruto pesado contendo uma alta proporção de asfaltenos. O coque tipo agulha é produzido a partir de matérias-primas aromáticas. Embora as propriedades químicas sejam mais críticas, as característi-

63

cas físicas de cada tipo de coque desempenham um papel principal na aplicação final do coque. Por exemplo, o coque esponjoso apresenta uma macroporosidade relativamente alta, em que os poros são evidentes diante de um exame visual do coque. Se a qualidade for aceitável, o mesmo pode ser vendido para a indústria de calcinação como matéria-prima para produção de coque de anodo, onde o coque possui um valor mais alto. O coque de detonação se assemelha às BBs, apresenta uma macroporosidade mais baixa e é mais duro; este coque é quase sempre vendido como um coque combustível, com um valor relativamente baixo. A estrutura singular do coque tipo agulha serve para o seu uso em eletrodos grafitizados. Diferentemente dos outros, o coque tipo agulha é um produto (não um subproduto) que a refinaria intencionalmente produz a partir de matérias-primas de hidrocarbonetos selecionados.

O coque de detonação é caracterizado por pequenas esferas arredondadas de coque, do tamanho das BBs, ligadas com certa folga. Ocasionalmente, essas esferas se aglomeram em pedaços do tamanho de ovos de avestruz. Conquanto que o coque de detonação possa com isso parecer, o mesmo é inteiramente maqueado como uma detonação, porém, a maioria dos coques de detonação não seja 100% de detonação. O interessante é que até mesmo o coque esponjoso pode apresentar alguma indicação de coque de detonação embutido. Uma baixa percentagem de coque de detonação no coque de petróleo é preferivelmente especificada para classificações de anodo de coque de petróleo.

O coque de detonação, conquanto seja útil como combustível, é menos valioso que o coque esponjoso, o qual pode ser usado para preparar anodos de carbono mais valiosos. Portanto, é desejável se encontrar um modo de usar o coque de detonação menos valioso em uma aplicação de maior valor, isto é, na fabricação de anodos de carbono, desde que os ditos anodos de carbono não tenham uma fraca qualidade.

30 Sumário da Invenção

Preferivelmente, de acordo com a presente invenção, o agregado compreende mais de 5% em peso de coque de detonação e pode com-

preender até 90% em peso de coque de detonação, mas, preferivelmente, os anodos da presente invenção irão compreender até cerca de 50%, por exemplo, de cerca de 15% a cerca de 50% de coque de detonação. O coque de detonação é preferivelmente calcinado, de modo a remover a maior parte da matéria volátil, para uso no método da presente invenção.

O coque de detonação calcinado pode ser peneirado e moído, de modo a proporcionar partículas nas corretas faixas de tamanho. Para fins da presente invenção, as partículas finas são definidas como aquelas em que 100% passam através de um mesh 60, do tamanho de peneira Tyler, e aproximadamente 70% ou mais, passam através de um mesh 200 do tamanho de peneira do Padrão dos USA.

O processo de moagem para obtenção das partículas finas acima é comumente conhecido na técnica, não precisando ser aqui divulgado.

O coque de detonação particulado pode apresentar um teor de enxofre de até 8% em peso. Geralmente, é indesejável para o coque utilizado na fabricação de eletrodos de carbono para uso em uma cuba de redução de alumínio, apresentar um teor de enxofre maior que cerca de 4%.

O restante do agregado pode compreender qualquer material carbonáceo particulado que seja adequado para a preparação de eletrodos de carbono, incluindo as matérias residuais de anodo reciclado, para uso em cubas de redução de alumínio. Esses materiais carbonáceos são bem conhecidos na técnica.

Preferivelmente, o dito material carbonáceo é selecionado do grupo que consiste em coques dos tipos esponjoso, agulha ou de piche e de matéria residual de eletrodo de carbono reciclado.

Foi agora descoberto que um eletrodo satisfatório de carbono, adequado para uso em uma cuba de redução de alumínio, pode ser preparado a partir de um agregado carbonáceo particulado, preferivelmente, compreendendo mais de cerca de 5% em peso de um coque de detonação e, mais preferivelmente, o dito agregado compreende de 5% a cerca de 50%, em peso, de um coque de detonação.

Assim, a presente invenção proporciona um método de fabrica-

64

65

ção de um eletrodo de carbono, adequado para uso como um anodo em uma cuba de redução de alumínio, cujo método compreende separar um agregado em diferentes frações de tamanho, mediante uma combinação de esmagamento, moagem e peneiramento, em que tal agregado pode compreender uma mistura de coque de detonação particulado, matéria residual de anodo reciclado e um material carbonáceo particulado diferente do coque de detonação, com piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura, sob uma elevada temperatura, de modo a formar uma pasta, em que o dito agregado compreende uma mistura de matéria residual, partículas grossas e finas e a dita pasta compreende até 90%, por exemplo, cerca de 85% em peso do dito agregado e cerca de 10 a cerca de 20%, por exemplo, 15% em peso, do dito piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura; modelando a dita pasta em um corpo sólido; e cozimento do dito corpo sólido sob uma elevada temperatura para formar o dito eletrodo de carbono.

15 Além disso, foi agora descoberto que no processo de preparação de eletrodos da invenção, as propriedades do eletrodo podem ser significativamente influenciadas pela seleção do tamanho do coque de detonação usado no agregado. Por exemplo, se o coque de detonação for adicionado à fração grossa do agregado, a densidade do anodo pode ser melhorada, mas o coeficiente de expansão térmica será negativamente afetado (de valor mais alto). A reatividade ao ar no anodo, por outro lado, não será significativamente afetada quando o coque de detonação for adicionado à fração grossa do agregado.

25 Quando o coque de detonação é moído e adicionado à fração de partículas finas, o coeficiente de expansão térmica não será significativamente afetado, mas nenhuma melhoria na densidade do anodo irá ocorrer. Por outro lado, a reatividade ao ar no anodo será negativamente afetada (aumento), quando o coque de detonação for adicionado à fração de partículas finas do agregado.

30 Breve Descrição dos Desenhos

A presente invenção será mais facilmente entendida fazendo-se referência aos desenhos anexos, em que:

- as figuras 1-4 referem-se a experimentos onde o coque de detonação foi adicionado a todas as frações de agregado no anodo, em diferentes níveis, mais particularmente, a figura 1 mostra a mudança na reatividade ao ar, com a percentagem de coque de detonação no agregado que foi usado para formar o anodo de carbono da presente invenção; a figura 2 mostra a mudança no coeficiente de expansão térmica, com a percentagem de coque de detonação no agregado que foi usado para formar o anodo de carbono; a figura 3 mostra a mudança no resíduo de reatividade ao CO₂, com a percentagem de coque de detonação no agregado que foi usado para formar o anodo de carbono da presente invenção; e a figura 4 mostra a mudança na densidade aparente endurecida, com a percentagem de coque de detonação no agregado que foi usado para formar o anodo de carbono da presente invenção;

- a figura 5 mostra a variação da densidade aparente endurecida, quando o coque de detonação foi adicionado seletivamente à fração de partículas grossas ou finas;

- as figuras 6 e 7 comparam o coeficiente de expansão térmica, quando o coque de detonação é adicionado seletivamente à fração de partículas finas ou grossas do agregado que é usado para preparar os anodos de carbono da presente invenção; e

- a figura 8 mostra a estrutura de coques anisotrópicos, por exemplo, coque agulha e coque esponjoso, e de coques isotrópicos, por exemplo, coques de detonação.

Descrição Detalhada da Invenção

No método da invenção, o agregado acima descrito é combinado com um aglutinante de piche de alcatrão de hulha ou um aglutinante de piche de mistura.

O piche de alcatrão da hulha é um resíduo produzido mediante destilação ou tratamento térmico do alcatrão da hulha. Ele é sólido à temperatura ambiente e consiste em uma mistura complexa de numerosos hidrocarbonetos e heterocíclicos, predominantemente aromáticos, exibindo uma ampla faixa de amolecimento, ao invés de uma definida temperatura de fu-

são. O piche de petróleo é um resíduo de tratamento térmico e destilação de frações de petróleo. Ele é sólido à temperatura ambiente e consiste em uma mistura complexa de numerosos hidrocarbonetos predominantemente aromáticos e aromáticos alquil-substituídos, exibindo uma ampla faixa de amolecimento, ao invés de uma definida temperatura de fusão. O piche de mistura consiste em uma mistura ou combinação de piche de alcatrão da hulha e piche de petróleo.

A aromaticidade do hidrogênio no piche de alcatrão da hulha (proporção de teor aromático para teor total de átomos de hidrogênio) varia de 0,7 a 0,9. A aromaticidade do hidrogênio (proporção de átomos de hidrogênio aromáticos para o total) varia entre 0,3 e 0,6. Os átomos de hidrogênio alifáticos estão tipicamente presentes em grupos alquil-substituídos em anéis aromáticos ou como hidrogênio naftênico.

O agregado utilizado no método da presente invenção compreende uma mistura de partículas finas e grossas de matéria residual de anodo reciclado. Os tamanhos de malha para as partículas finas são definidos acima. As partículas grossas, que podem também conter matéria residual de anodo reciclado, serão retidas em uma peneira Tyler de malha 16.

O agregado é combinado e misturado com o piche de alcatrão da hulha ou piche de mistura. Existem numerosos esquemas de mistura no campo da tecnologia. Alguns deles podem ser adaptados para uso no método da presente invenção, mediante simples tratamento do agregado contendo o coque de detonação, da mesma maneira que o presente agregado é misturado com o piche.

É importante que o agregado e o piche sejam misturados sob uma elevada temperatura, por exemplo, maior que 150°C, a fim de cobrir as partículas com o piche, penetrar o piche e as partículas finas dentro dos poros internos das partículas grossas e preencher o volume de agregado intersticial com o piche e as partículas finas.

Após misturar o agregado e o piche de alcatrão da hulha durante 1 hora e 45 minutos, por exemplo, de 5 a 20 minutos, se forma uma pasta.

A pasta pode ser modelada em um corpo sólido mediante méto-

dos conhecidos na técnica, por exemplo, prensagem ou modelagem por vibração, anterior ao cozimento para formar o eletrodo.

68

O eletrodo verde é submetido ao cozimento a uma elevada temperatura para proporcionar um adequado eletrodo de carbono, para uso em uma cuba de redução de alumínio. Preferivelmente, o eletrodo verde é submetido ao cozimento a uma temperatura de 1000°C a 1200°C, por exemplo, cerca de 1100°C, por um tempo suficiente para que o eletrodo verde alcance uma temperatura dentro da faixa preferida.

O cozimento pode ser feito em fornos abertos ou fechados, conforme é bem conhecido na técnica.

O método da invenção proporciona eletrodos de carbono tendo características que incluem a densidade, permeabilidade ao ar, resistência à compressão, módulo de elasticidade, condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica, reatividade ao ar e reatividade a carbóxi, que se encontram em faixas aceitáveis para uso em fundições de alumínio.

Em outro aspecto da presente invenção, é provido um eletrodo de carbono, adequado para uso como anodo em uma cuba de redução de alumínio, o qual compreende (a) um agregado compreendendo uma mistura de coque de detonação particulado e um material carbonáceo particulado diferente do dito coque de detonação, e (b) um aglutinante de alcatrão de hulha ou de piche de mistura, em que o dito agregado compreende uma combinação de partículas grossas e finas e o dito coque de detonação particulado compreende uma maioria das ditas partículas grossas.

No dito eletrodo, preferivelmente, o dito agregado é preparado mediante peneiramento e/ou moagem do dito coque de detonação e um material carbonáceo diferente do dito coque de detonação, um coque de ação retardada, para proporcionar uma mistura particulada compreendendo pelo menos 5%, preferivelmente, cerca de 30 a 40% em peso.

A este agregado peneirado e/ou moído, pode ser adicionado de cerca de 5 a cerca de 20%, por exemplo, cerca de 15% de matéria residual. Assim, o agregado utilizado no método de preparação de anodos da invenção pode compreender de 5 a 60%, preferivelmente, cerca de 50% de partí-

culas grossas, de 10 a 50%, preferivelmente, cerca de 34% de partículas finas e de 0 a 25%, preferivelmente, 16% de matéria residual. Também, no dito preferido agregado, o coque de detonação pode variar de 10 a 85% em peso, com relação ao agregado.

5 Preferivelmente, o material carbonáceo particulado no eletrodo é selecionado do grupo que consiste em coques esponjoso, agulha ou de piche e de matéria residual de eletrodo de carbono reciclado.

Nesse aspecto da presente invenção, as partículas finas podem compreender coque de detonação, por exemplo, coque de detonação moído
10 ou algum outro material carbonáceo particulado, por exemplo, partículas finas de coqueificação de ação retardada de frações de petróleo de hidrocarbonetos pesados.

Quaisquer dos novos eletrodos acima ou dos eletrodos feitos pelo método da presente invenção podem ser usados em um método de
15 produção de alumínio, mediante eletrólise de sal fundido de óxido de alumínio, que compreende a eletrólise do óxido de alumínio dissolvido em um sal fundido sob elevada temperatura, passando uma corrente contínua através de um anodo para um catodo disposto no dito sal fundido, em que o dito anodo é qualquer um dos eletrodos acima.

20 Os coques utilizados nos exemplos seguintes possuem as propriedades mostradas na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1

Co-que	% Ni	% Fe	% V	% S	AD (g/cm ³)	KVBD (g/cm ³)	RD (g/cm ³)	SR (Ohm)	Reativid. CO ₂ (%)	Reativid. ao ar (%/min)
A	0,016	0,023	0,023	2,58	1,76	0,795	2,073	0,038	7,3	0,10
B	0,032	0,023	0,067	4,53	1,80	1,111	2,042	0,042	4,3	0,36

O coque A é uma mistura de coque de anodo regular, de ação retardada; e o coque B é um coque de detonação com uma alta percentagem de BBs.
25

As características do coque de detonação são como segue:

- os coques de detonação são de teores significativamente mais altos de Ni, V e S;

- o coque de detonação apresenta uma densidade de massa mais acentuadamente vibrada (KVBD) e uma densidade aparente (AD);

- a densidade real (RD) do coque de detonação foi significativamente mais baixa e uma específica resistividade elétrica significativamente mais alta;

- a reatividade ao ar do coque de detonação e do coque isotrópico é mais alta.

Exemplo 1

Nesse exemplo, o coque de detonação foi adicionado a duas das frações de tamanho do agregado – as frações grossa e fina. Anodos de controle, usando 100% de coque regular de anodo de ação retardada foram preparados para comparação.

Um total de 5 diferentes formulações foram preparadas em 3 diferentes tipos de piche (15,5, 16,0 e 16,5%), para proporcionar um total de 15 anodos. O tamanho da batelada do misturador foi de 9 kg. A modelagem foi feita através de uma prensa hidráulica de laboratório e os anodos foram submetidos ao cozimento em um forno de cozimento em um modo de laboratório. A fração de partículas finas foi preparada usando um moinho de anel e de elemento de disco de frenagem, do tipo de escala de laboratório. Um agregado padrão, com uma granulometria contendo 50% de partículas grossas, 34% de partículas finas e 16% de matéria residual foi usado para todos os anodos.

A Tabela 2 abaixo mostra as diferentes formulações testadas no Exemplo 1. Os anodos de controle são versões de laboratório dos anodos que são usados em aplicações comerciais.

Tabela 2

Código Serial do Anodo	Formulação do Coque	% de Coque de Detonação no Agregado
S1	15% coque detonação/85% coque regular	12,5
S2	25% coque detonação/75% coque regular	21,0
S3	50% coque detonação/50% coque regular	42,0
S4	100% coque detonação	84,0
C	100% coque regular	0

70

Os resultados são resumidos abaixo e nas figuras 1 e 2. Conforme mostrado:

71

- as reatividades ao ar no anodo se deterioraram, na medida que a percentagem de coque isotrópico e do coque de detonação aumentou;
- 5 - os coeficientes de expansão térmica ou CTE's aumentaram;
- as densidades de anodo aumentaram, à medida que a percentagem de coque de detonação aumentou;
- com até 50% de coque de detonação na formulação de coque, a maioria das outras propriedades de anodo foram comparáveis aos anodos de controle.
- 10

Os dados relativos às propriedades para todos os anodos de laboratório produzidos nesse experimento estão incluídos na Tabela 3, abaixo.

Tabela 3

Lab	Deton.	Piche	Verde	Koppers	TC	AD	ER	CO ₂	CO ₂	CO ₂	Ar	Ar	Ar	AP	Flex	CTE
Código	%	%	Densid.	BAD	W/mK	G/cm ³	Oms-m	% Res.	% Pó	% Perd	% Res.	% Pó	% Perd	NPm	MPa	E.10 ⁶
S11	15	14,5	1,603	1,561	2,46	1,55	87,9	96,00	0,11	3,89	76,2	7,7	16,1	2,40	3,8	4,540
S12	15	15,0	1,616	1,566	2,41	1,55	89,9	95,98	0,16	3,86	85,3	7,6	16,9	2,23	3,5	4,606
S13	15	15,5	1,633	1,581	2,44	1,57	85,0	96,70	0,11	3,19	78,0	6,5	15,6	2,60	4,0	4,314
S21	25	14,5	1,618	1,576	2,16	1,56	92,9	95,71	0,22	4,07	74,0	8,3	17,7	2,60	3,7	4,604
S22	25	15,0	1,630	1,582	2,31	1,57	85,0	96,34	0,11	3,55	72,0	8,8	19,2	2,45	4,3	4,484
S23	25	15,5	1,642	1,584	2,57	1,57	81,9	96,68	0,11	3,21	74,8	7,4	17,8	2,75	5,2	4,556
S31	50	14,5	1,651	1,600	2,54	1,59	84,5	96,61	0,16	3,23	70,9	7,1	22,0	2,63	4,6	4,777
S32	50	15,0	1,661	1,615	2,55	1,60	76,3	96,94	0,11	2,95	70,3	7,7	22,0	2,30	5,6	5,012
S33	50	15,5	1,666	1,619	2,6	1,60	70,5	96,69	0,11	3,21	74,0	5,6	20,4	1,82	5,7	4,897
S41	100	14,5	1,701	1,657	2,71	1,64	58,4	97,60	0,05	2,35	67,2	5,1	27,7	2,04	7,7	5,903
S42	100	15,0	1,699	1,655	1,67	1,63	55,2	97,37	0,10	2,52	69,3	3,5	27,2	4,05	9,3	5,622
S43	100	15,5	1,707	1,649	3,01	1,63	58,0	96,60	0,10	3,30	67,5	4,7	27,8	5,42	9,5	5,895

Lab	Deton.	Piche	Koppers	TC	AD	ER	CO ₂	CO ₂	CO ₂	Ar	Ar	Ar	AP	Flex	CTE
Código	%	%	BAD	W/mK	G/cm ³	Oms-m	% Res.	% Pó	% Perd	% Res.	% Pó	% Perd	NPm	MPa	E.10 ⁶
C1	0	15,5	1,598	2,48	1,54	72	95,57	0,11	4,32	80,5	5	14,5	2,42	5,3	4,299
C2	0	16,0	1,605	2,31	1,55	75,7	94,05	0,33	5,62	82,6	4,4	13,1	1,57	6,6	4,454
C3	0	16,5	1,609	2,34	1,55	76,2	95,77	0,05	4,17	84,5	3	12,5	1,63	5,8	4,209

72

Exemplo 2

Nos experimentos descritos no presente Exemplo 2, o coque de detonação foi concentrado em diferentes frações do agregado. Foi esperado que seria vantajoso se triturar o coque de detonação e concentrar o mesmo nas frações de finos para minimizar os efeitos negativos no CTE. Dois diferentes tipos de piche foram também testados nesse conjunto de experimentos – um piche regular de alcatrão da hulha e uma mistura de piche de alcatrão da hulha/piche de petróleo.

Os anodos desse experimento foram produzidos em um maior tamanho de batelada do misturador (17 kg/mistura) e foi utilizado um modelador por vibração de escala de laboratório, ao invés de uma prensa hidráulica. O forno de cozimento de anodo foi também maior, permitindo até 30 anodos serem submetidos ao cozimento de uma só vez. A quantidade de finos requerida foi também grande para produzir em um moinho de anel e de disco de frenagem de laboratório, tendo sido usado um moinho de bolas com uma vazão de 70 kg/h. A distribuição do tamanho de partículas foi monitorada de perto, para garantir a equiparação com a distribuição de tamanho do moinho de bolas utilizado na produção comercial de anodos de carbono para fundição de alumínio.

Quinze diferentes formulações de anodos foram testadas no Exemplo 2 em dois diferentes tipos de piche, proporcionando um total de trinta diferentes bateladas de misturador. Seis anodos de laboratório foram produzidos a partir de cada batelada de misturador, proporcionando um total de cento e oitenta anodos de laboratório. As diferentes formulações testadas são mostradas na Tabela 4, abaixo.

Tabela 4

Código Anodo	Descrição	Piche	Modelagem
C41/C42	100% regular	CT	Vibração
C51/C52	100% regular	CT	Prensagem
S51/S52	25% de coque de detonação em fração de partículas finas	CT	Vibração
S61/S62	65% de coque de detonação em fração de partículas finas	CT	Vibração
S71/S72	100% de coque de detonação em fração de partículas finas	CT	Vibração

43

Código Anodo	Descrição	Piche	Modelagem
S81/S82	40% de coque de detonação em fração de partículas grossas	CT	Vibração
S91/S92	75% de coque de detonação em fração de partículas grossas	CT	Vibração
S101/S102	75% de coque de detonação em fração de partículas grossas	A	Vibração

74

Observação: CT refere-se a um piche de alcatrão da hulha e A refere-se a um piche do tipo A.

Os anodos submetidos ao cozimento foram testados quanto à densidade, resistividade elétrica, permeabilidade ao ar, resistência à moagem, resistência à flexão, módulo de elasticidade, energia de fratura, CTE, condutividade térmica, resíduo de reatividade ao ar e resíduo de reatividade ao CO₂. Os resultados foram aferidos e agrupados, quando possível, para determinação das tendências gerais.

Os experimentos feitos nesse Exemplo 2 mostraram alguns resultados inesperadamente satisfatórios. Um resumo de resultados fundamentais é apresentado abaixo. Resultados mais detalhados são apresentados na Tabela 5.

- o coque de detonação adicionado à fração de partículas finas não teve qualquer efeito sobre a densidade, mas, quando adicionado à fração de partículas grossas, a densidade aumentou de forma significativa;

- as adições de coque de detonação à fração de partículas finas provocou uma progressiva deterioração na reatividade ao ar no anodo. Os coeficientes de expansão térmica (CTE) do anodo e outras propriedades mecânicas não foram afetadas;

- as reatividades ao ar deterioraram apenas ligeiramente, quando o coque de detonação foi adicionado à fração de partículas grossas;

- os coeficientes de expansão térmica (CTE) do anodo aumentaram quase que linearmente, na medida em que o coque de detonação foi adicionado à fração de partículas grossas. As resistências do anodo também diminuíram;

consiste de - as reatividades ao CO₂ no anodo foram satisfatórias para todas as formulações testadas com o coque de detonação.

Tabela 5

Código Anodo	Formulação	Tipo de piche	Teor de piche	GAD	Stdev	Retirção (%)	Stdev	BAD	Stdev	ER	Stdev	Perm. Ao ar	Stdev	Moa-gem	Stdev
S61	25% C. part. finas*	CT	Baixo	1,542	0,012	1,34	0,39	1,534	0,006	76,1	3,5	2,83	1,34	35,5	0,2
S62	25% C. part. finas*	CT	Alto	1,584	0,008	1,06	0,15	1,547	0,003	63,8	1,3	0,82	0,02	38,0	1,2
S61	65% C. part. finas*	CT	Baixo	1,533	0,006	1,32	0,07	1,512	0,011	74,5	3,8	4,24	1,45	32,6	0,5
S62	65% C. part. finas*	CT	Alto	1,567	0,011	0,93	0,16	1,542	0,008	66,1	2,1	1,49	0,82	33,9	0,2
S71	100% C. part. finas*	CT	Baixo	1,555	0,008	1,28	0,14	1,539	0,004	70,0	0,7	1,57	0,26	39,3	1,2
S72	100% C. part. finas*	CT	Alto	1,589	0,006	0,85	0,14	1,541	0,002	66,0	0,9	1,11	0,05	37,1	0,2
S81	40% C part. grossas**	CT	Baixo	1,554	0,004	1,24	0,13	1,529	0,003	85,2	1,7	4,8	0,61	30,5	1,5
S82	40% C part. grossas**	CT	Alto	1,601	0,008	1,00	0,08	1,564	0,004	64,7	1,4	1,02	0,35	38,9	1,3
S91	75% C part. grossas**	CT	Baixo	1,621	0,004	1,41	0,08	1,591	0,004	66,8	2,1	0,85	0,14	39,3	2,0
S92	75% C part. grossas**	CT	Alto	1,646	0,020	0,76	0,12	1,593	0,012	59,9	1,4	0,50	0,06	38,9	4,0
S101	75% C part. grossas**	A	Baixo	1,629	0,005	0,96	0,14	1,588	0,003	65,5	1,5	1,51	0,80	40,9	0,2
S102	75% C part. grossas**	A	Alto	1,654	0,006	0,80	0,10	1,596	0,002	67,6	0,7	0,52	0,08	37,8	1,7
C41	Controle	CT	Baixo	1,537	0,008	1,16	0,11	1,514	0,007	74,1	3,0	4,05	2,73	32,7	1,7
C42	Controle	CT	Alto	1,588	0,007	0,95	0,09	1,541	0,004	62,0	1,9	0,68	0,14	34,5	0,8

* Coque de detonação em partículas finas.

** Coque de detonação em partículas grossas.

75

Tabela 5 (Continuação)

Código Anodo	Formulação	MOE	Stdev	Flex	Stdev	Frac E	Stdev	CTE	Stdev	TC	Stdev	ARR	Stdev	CO ₂	Stdev
S51	25% C. part. finas*	1693,1	202,6	2,6	0,1	113,5	55,4	4,31	0,12	2,58	0,00	85,2	5,2	97,3	0,2
S52	25% C. part. finas*	2191,7	127,3	4,8	0,2	157,6	16,7	4,25	0,04	2,70	0,12	83,3	1,5	97,3	0,3
S61	65% C. part. finas*	1619,8	25,2	3,5	0,1	164,3	32,8	4,41	0,16	2,51	0,04	83,0	3,2	96,7	0,5
S62	65% C. part. finas*	1827,3	108,3	4,7	0,5	184,4	7,9	4,28	0,04	2,56	0,09	80,2	8,0	97,4	0,2
S71	100% C. part. finas*	2029,5	41,3	5,3	0,6	106,5	51,1	4,34	0,07	2,60	0,07	70,4	1,5	97,2	0,2
S72	100% C. part. finas*	1834,4	352,0	6,6	1,0	132,1	59,5	4,36	0,14	2,67	0,22	74,5	1,4	97,6	0,3
S81	40% C part. grossas**	1511,5	233,2	1,6	0,2	59,6	5,4	4,59	0,16	2,31	0,06	92,2	1,7	95,6	1,5
S82	40% C part. grossas**	2265,6	168,9	3,6	0,3	94,3	27,1	4,58	0,01	2,78	0,05	89,1	2,9	94,8	1,8
S91	75% C part. grossas**	2007,0	187,5	3,3	0,0	120,9	1,0	4,94	0,09	2,70	0,02	88,1	0,5	96,2	1,0
S92	75% C part. grossas**	2193,5	37,7	6,7	1,9	144,3	73,9	5,19	0,11	2,97	0,24	87,9	1,3	95,6	1,0
S101	75% C part. grossas**	2292,9	269,2	4,3	0,8	248,1	0,5	5,09	0,15	2,72	0,03	84,2	2,7	97,7	0,0
S102	75% C part. grossas**	1945,2	40,4	3,4	0,5	244,6	2,7	4,94	0,10	2,62	0,06	82,0	0,1	96,6	0,9
C41	Controle	1506,2	151,6	3,2	0,1	77,6	27,5	4,21	0,04	2,52	0,04	91,9	1,0	96,8	0,6
C42	Controle	2171,2	62,7	6,4	0,1	203,7	34,7	4,37	0,02	2,73	0,01	93,0	0,4	96,7	0,3

* Coque de detonação em partículas finas

** Coque de detonação em partículas grossas.

71

Os resultados desse Exemplo 2 mostram que as propriedades de anodo dos anodos de carbono da presente invenção, conforme preparado com a adição do coque de detonação, são dependentes de como o coque de detonação é adicionado. Os coeficientes de expansão térmica (CTE) não aumentam quando o coque é adicionado à fração de partículas finas, mas, as reatividades ao ar no anodo se deterioram. Quando os coques de detonação são adicionados à fração de partículas grossas, os CTEs aumentam de forma significativa, mas, as reatividades ao ar no anodo não são significativamente afetadas. Além disso, existe uma vantagem principal de adicionar o coque de detonação à fração de partículas grossas, o que faz com que seja obtido um aumento da densidade do anodo.

Assim, os anodos preparados de acordo com o Exemplo 2, em que o coque de detonação é seletivamente adicionado à fração de partículas grossas, são especificamente úteis em uma fundição que usa anodos relativamente pequenos sob baixas correntes (< 150.000 A), pelo fato de que as cubas não são tão suscetíveis à ruptura por choque térmico como nos anodos maiores, em cubas de corrente mais alta. Entretanto, o modelo de tais cubas é tipicamente bastante sensível à queima do ar no anodo, devido à dificuldade de ser possível manter os anodos bem cobertos. Como resultado, qualquer adição de coque de detonação à fração de partículas finas irá exacerbar a queima do ar no anodo e negativamente afetar o desempenho da cuba.

Exemplo 3

Baseado nos resultados do Exemplo 2, foi decidido que os ganhos de densidade possíveis pela adição de coque de detonação à fração de partículas grossas garantiram um adicional trabalho de otimização.

Nesse experimento, o teor de partículas finas e o tipo de piche do coque de detonação adicionado à fração de partículas grossas foi otimizado. Um único tipo de coque de detonação foi selecionado com base no calculado nível de enxofre no anodo. Quanto mais alta for a taxa de adição do coque de detonação, irá ocasionar um aumento dos níveis de enxofre no anodo, a um ponto em que o agente fundidor deverá exceder seus limites de

78

emissão de SO₂. O objetivo é manter o nível de enxofre no agregado abaixo de 3%. Para permanência nessa faixa, as adições de coque de detonação foram limitadas a 40% da fração de partículas grossas, o que igualou a 20% do agregado total (incluindo as matérias residuais).

5 O teor de partículas finas foi otimizado, primeiro mediante preparação de misturas agregadas secas proporcionadas em diferentes níveis de partículas de finos e medição da densidade de massa vibrada. Um teor de partículas finas de 27% produz ótimos resultados.

10 Os testes de otimização de piche foram realizados em dois diferentes níveis de matéria residual (16% e 18%). Os anodos produzidos em laboratório foram submetidos a cozimento e testados e uma formulação foi selecionada para uma experimentação industrial. O principal objetivo da experimentação industrial foi de observar se o tamanho completo dos anodos industriais poderia ser produzido com 20% do coque de detonação, sem a
15 ocorrência de problemas de produção. Se desconhecia, por exemplo, como esses anodos se apresentariam (deformação e ruptura) após a modelagem e cozimento do anodo. Se os anodos fossem aceitáveis quanto à aparência, isto é, não apresentassem entalhes ou fissuras ou de outro modo fossem danificados, um certo número de tais anodos poderia ser testado em uma
20 única cuba de eletrólise, de modo a verificar se a ruptura por choque térmico se constituiria em um problema.

Aproximadamente, sessenta eletrodos industriais de tamanho completo foram produzidos e testados em uma única cuba de eletrólise. Nenhum problema significativo foi encontrado e não ocorreu nenhuma óbvia
25 ruptura por choque térmico apesar do alto valor do CTE. As matérias residuais do anodo foram pesadas e o peso médio das matérias residuais foi de 66,67 kg (147 lbs), comparado ao peso regular de matéria residual do anodo de 66,22 kg (146 lbs).

30 Estes resultados positivos forneceram o incentivo para a mudança para uma experimentação industrial de maior escala, mas onde houve a preocupação de que o baixo nível de partículas finas tornou os anodos bastante sensíveis a pequenas mudanças do tipo de piche. Assim, foi reali-

zado um posterior experimento.

Exemplo 4

Adicionais experimentos de laboratório foram realizados com um nível de partículas finas de 27% e 30%. A partir desse trabalho, os anodos de coque de detonação com 30% de partículas finas pareceram fornecer os melhores resultados. Um experimento industrial foi depois realizado para selecionar o tipo de piche ótimo e para garantir que os anodos poderiam ser produzidos com sucesso em uma maior escala, com mínimas taxas de sucateamento.

As propriedades do cozimento dos anodos de coque de detonação foram melhores que o esperado. Os anodos foram produzidos em 3 níveis de piche e o nível ótimo pareceu ser de 14,4%. Isto foi 1,4% inferior ao nível ótimo de piche de produção padrão de anodos usado em um processo comercial representativo de fundição. Isso representa uma substancial e potencial economia de custo para o agente fundidor, uma vez que o piche é significativamente mais caro que o coque de petróleo calcinado.

As densidades do anodo foram também de melhor resultado que o esperado. A densidade média dos anodos de piche de 14,4% foi de 1,598 g/cm³, comparado a uma densidade típica de 1,555 g/cm³. Um aumento constante dessa ordem de densidade, permitiria ao processo comercial de fundição aumentar a vida do anodo nas cubas de eletrólise.

Nesse exemplo, não foram relatados quaisquer problemas.

Os resultados do Exemplo 4 garantiram um experimento industrial em maior escala, onde o desempenho do anodo e da cuba puderam ser monitorados mais de perto, de modo a determinar todo o potencial do anodo produzido de acordo com a presente invenção.

Esses anodo de coque de detonação foram utilizados em um processo comercial de fundição de alumínio ou em cubas de fundição.

Exemplo 5

Em um experimento industrial de maior escala, 720 anodos de escala integral foram produzidos e testados em 4 cubas atentamente monitoradas.

79

Os anodos de coque de detonação foram usados para proces-
sar as quatro cubas, através de pelo menos 3 ciclos integrais do anodo. As-
sim, cada cuba muda completamente um conjunto de anodos de coque de
detonação por 3 vezes. Isto proporciona à cuba uma maior chance de atingir
5 condições de estado uniforme e de desempenho, com a diferente qualidade
do anodo.

Nenhuma ruptura ou fissura por choque térmico ou queima do
anodo ocorreu.

Conquanto que tenha sido aqui descrito um específico eletrodo
10 útil para eletrólise de sal fundido de óxido de alumínio em alumínio, de acor-
do com a presente invenção, para fins de ilustrar a maneira na qual a inven-
ção pode ser vantajosamente usada, deverá ser observado que a invenção
não está limitada a isso. Isto é, a presente invenção pode adequadamente
compreender, consistir de, ou consistir essencialmente nos elementos indi-
15 cados. Além disso, a invenção ilustrativamente aqui divulgada, adequada-
mente pode ser praticada na ausência de qualquer elemento que não seja
especificamente aqui divulgado. Conseqüentemente, quaisquer e todas as
modificações, variações ou disposições equivalentes que possam ocorrer
para os especialistas versado na técnica, deverão ser consideradas como
20 dentro do escopo da invenção, conforme definida nas reivindicações anexas.

80

REIVINDICAÇÕES

1. Método de fabricação de um eletrodo de carbono, adequado para uso como um anodo em uma cuba de redução de alumínio, caracterizado pelo fato de que o método consiste na mistura de um agregado de diferentes frações de tamanho, compreendendo uma mistura de coque de detonação particulado e um material carbonáceo particulado diferente do coque de detonação, com piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura, sob uma elevada temperatura para formar uma pasta, a dita pasta compreendendo de 80 a 90% em peso do dito agregado e de 10 a 20% em peso do dito piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura, em que o dito agregado compreende de 5 a 90% em peso do coque de detonação; modelando a dita pasta em um corpo sólido; e realizando o cozimento do dito corpo sólido a uma elevada temperatura para formar o dito eletrodo de carbono.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito coque de detonação compreende de 10 a 50% em peso do dito agregado.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito material carbonáceo é selecionado do grupo que consiste coques tipo esponjoso e de piche de alcatrão da hulha e sobras ou matéria residual de anodo de carbono reciclado.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agregado compreende de 5 a 60% de partículas grossas, 10 a 50% de partículas finas e de 0 a 30% de matérias residuais.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que as ditas partículas grossas compreendem de 25 a 75% em peso de coque de detonação.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que as ditas partículas finas compreendem de 25 a 75% em peso de coque de detonação.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito corpo sólido é sujeito à compressão ou vibração para formar um anodo verde, anterior ao cozimento.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito corpo sólido é submetido ao cozimento a uma temperatura acima de 1200°C.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agregado compreende uma mistura de matérias residuais, partículas grossa e partículas finas, em que o dito coque de detonação particulado compreende de 5% a 90% em peso do dito agregado, e a dita pasta compreende de 80 a 90% em peso do dito agregado e de 10 a 20% em peso do dito piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura. 10. Método de
10 fabricação de um anodo de carbono para uso em uma cuba de redução de alumínio, na qual óxido de alumínio é reduzido a metal de alumínio fundido sob elevada temperatura, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

- 15 (a) misturar um agregado compreendendo uma mistura de coque de detonação particulado, preparado mediante peneiramento e moagem para proporcionar uma mistura particulada compreendendo pelo menos 10% em peso, e um material carbonáceo particulado diferente do coque de detonação, e sobras ou matérias residuais de anodo de carbono reciclado, com piches de alcatrão de hulha ou piches de mistura, sob elevada temperatura, de modo a formar uma pasta, em que
20 o dito agregado compreende uma mistura de partículas grossas e finas e o dito coque de detonação particulado compreende a maioria das ditas partículas grossas e a dita pasta compreende de 80 a 90% em peso do dito agregado e de 10 a 20% em peso do dito piches de
25 alcatrão de hulha ou piches de mistura;
- (b) modelar a dita pasta em um corpo sólido;
- (c) submeter o dito corpo sólido à compressão ou vibração, de modo a formar um anodo verde; e
- (d) submeter ao cozimento o dito anodo verde sob elevada temperatura,
30 maior que 1000°C, proporcionando então o dito eletrodo de carbono.

11. Eletrodo de carbono, obtido pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, para uso como um anodo em uma

cuba de redução de alumínio, compreendendo: (a) um agregado compreendendo uma mistura de coque de detonação particulado e um material carbonáceo particulado diferente do coque de detonação, e (b) um aglutinante de piche de alcatrão de hulha ou piche de mistura, caracterizado pelo fato de

5 que o dito agregado compreende uma mistura de matérias residuais, partículas grossa e partículas finas e o dito coque de detonação particulado compreende a maioria das ditas partículas finas.

12. Método para produção de alumínio por meio de eletrólise de sal fundido de óxido de alumínio, caracterizado pelo fato de que compreende

10 a eletrólise do óxido de alumínio dissolvido em um sal fundido sob elevada temperatura, mediante passagem de uma corrente contínua através de um anodo para um catodo disposto no dito sal fundido, em que o dito anodo é como definido na reivindicação 11.

84

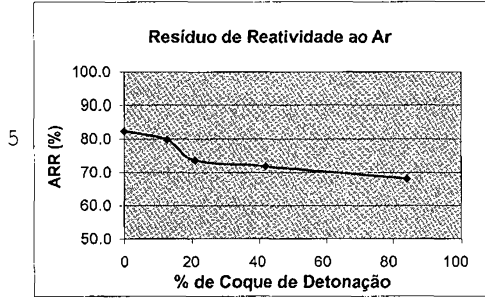


Fig.1

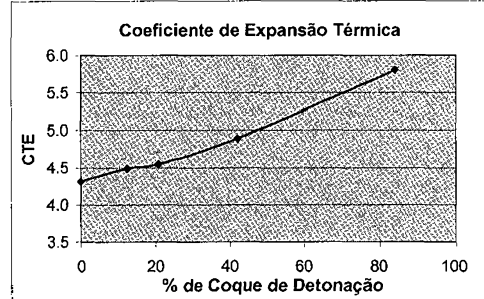


Fig.2

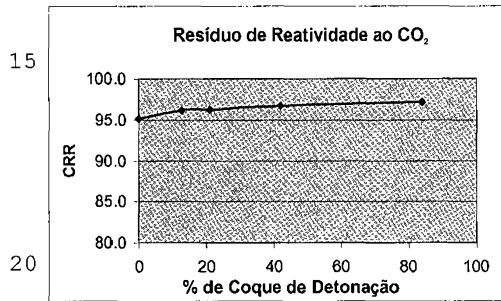


Fig.3

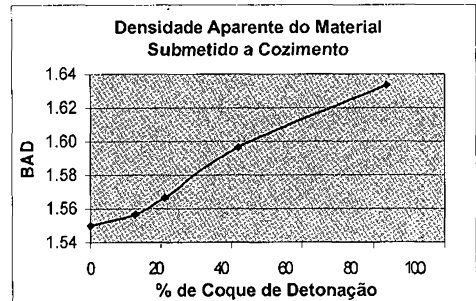


Fig.4

10

20

85

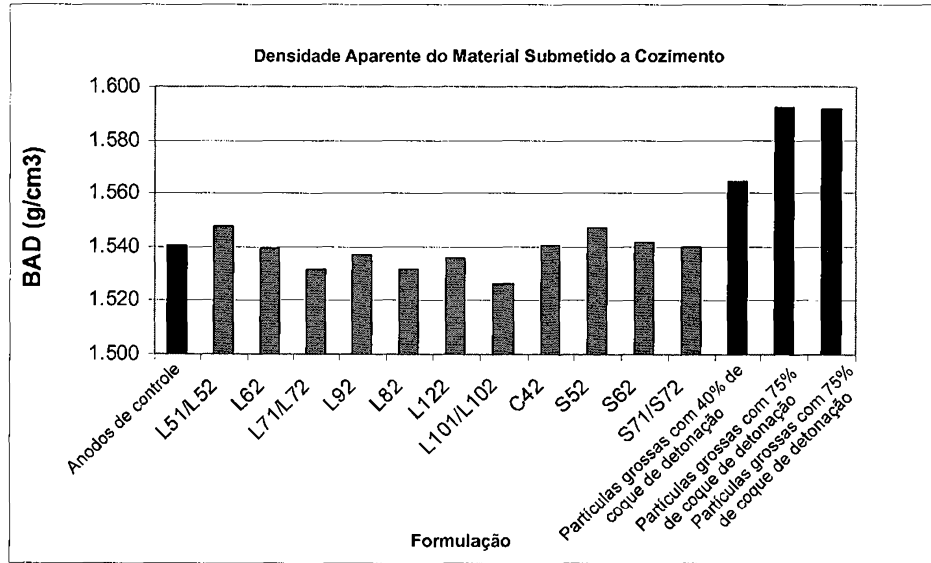


Fig.5

5

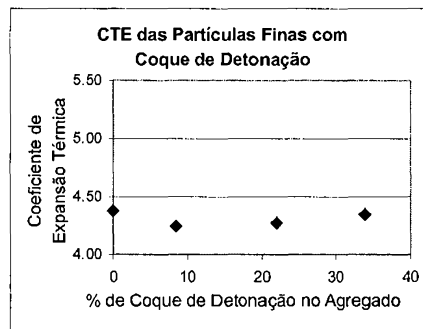
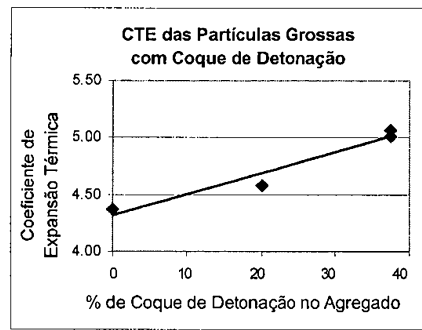


Fig.6

10

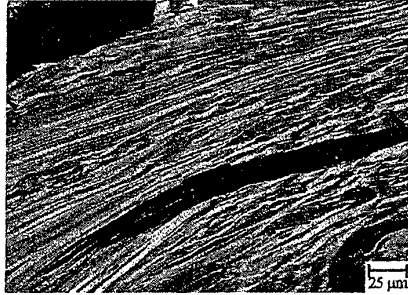


5

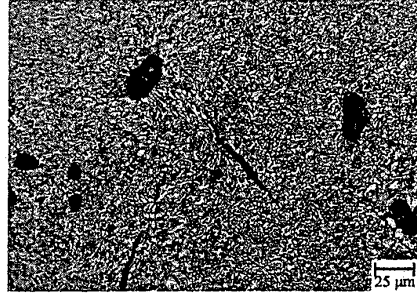
Fig.7

87

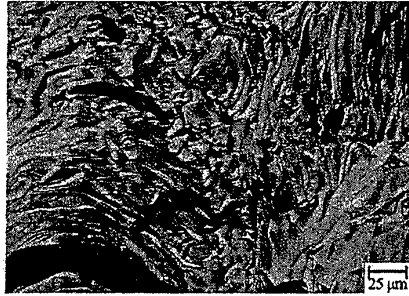
Microestruturas de Coques



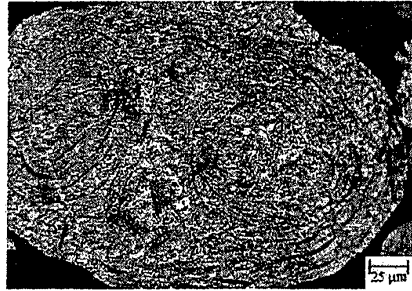
Coque Anisotrópico (tipo agulha)



Coque Isotrópico



Coque Esponjoso (Anodo)



Coque de Detonação

Fig.8