

METALURGIA EXTRATIVA DOS NÃO FERROSOS

PMT 2509

PMT 3409

PROCESSO HALL-HEROULT

- Eletrólito: criolita (Na_3AlF_6)
 - corresponde ao melhor meio para a eletrólise da alumina (redução eletrolítica), pelos seguintes motivos:
 - É um bom solvente para a alumina
 - Possui um potencial de decomposição superior ao da alumina
 - É um bom condutor de eletricidade

PROCESSO HALL-HEROULT

- Possui um baixo ponto de fusão
- Possui boa fluidez
- Possui uma densidade inferior à do alumínio, nas temperaturas operacionais empregadas
- Possui uma baixa pressão de vapor
- Não reage quimicamente com os eletrodos
- Não reage quimicamente com os produtos da eletrólise

PROCESSO HALL-HEROULT

- A solubilidade da alumina é função da composição do eletrólito e da temperatura de operação
 - A relação NaF/AlF_3 é denominada razão da criolita e apresenta valor igual a 3, para a condição de criolita no estado puro
 - **↑ NaF/AlF_3 ↑ Eficiência de corrente**
 - **↑ NaF/AlF_3 ↑ Volatilização do eletrólito**
 - $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 2$ a 3
 - Temperatura de operação = $940\text{ }^\circ\text{C}$ a $980\text{ }^\circ\text{C}$

PROCESSO HALL-HEROULT

- Diversos aditivos são incorporados ao eletrólito para permitir uma redução na temperatura de operação da cuba eletrolítica e de conduzir a um incremento na eficiência de corrente
 - AlF_3
 - Reduz o ponto de fusão da criolita
 - Neutraliza a soda presente na alumina (0,6% Na_2O), resultando em criolita
 - Maior emissão de F
 - Reduz o “*lombo*” lateral
 - *Aumenta o “lombo” de sola*

PROCESSO HALL-HEROULT

- *O Li_2CO_3 adicionado ao banho transforma-se em LiF*
- *A resistência elétrica do banho reduz com a presença de LiF.*
- *Há uma redução de cerca de 9°C na temperatura eutética para cada 1,0 % de LiF no banho.*
- *A pressão de vapor do banho reduz com a presença de LiF*
- *O Li se incorpora ao metal e torna-se um problema para fabricação de certas ligas.*
- *O Li_2CO_3 é bastante caro e seu uso torna-se inviável (US\$22.000/t)*

PROCESSO HALL-HEROULT

	Solubilidade Al_2O_3	Condutividade de Elétrica	Densidade	Viscosidade	Temperatura do Banho	Solubilidade do Metal	Tensão Superficial	Pressão de Vapor
CaF_2	↓	↓	↑	↻	↓	↓	↑	↓
AlF_3	↓	↓	↓	↓	↻	↓	↓	↑
LiF	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓
MgF_2	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓
NaCl	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NaF	↻	↑	↻	↻	↻	↑	↑	↓
Al_2O_3	▬	↓	↓	↻	↓	↓	↻	↓
Temperatura	↑	↑	↓	↓	▬	↑	↓	↑

Legenda :



Aumenta ou reduz as propriedades.

Aumenta ou reduz as propriedades de forma não linear.

PRODUÇÃO DE CRIOLITA

Fluoreto de Sódio e Alumínio



PROCESSO HALL-HEROULT

Composição de banho tradicional

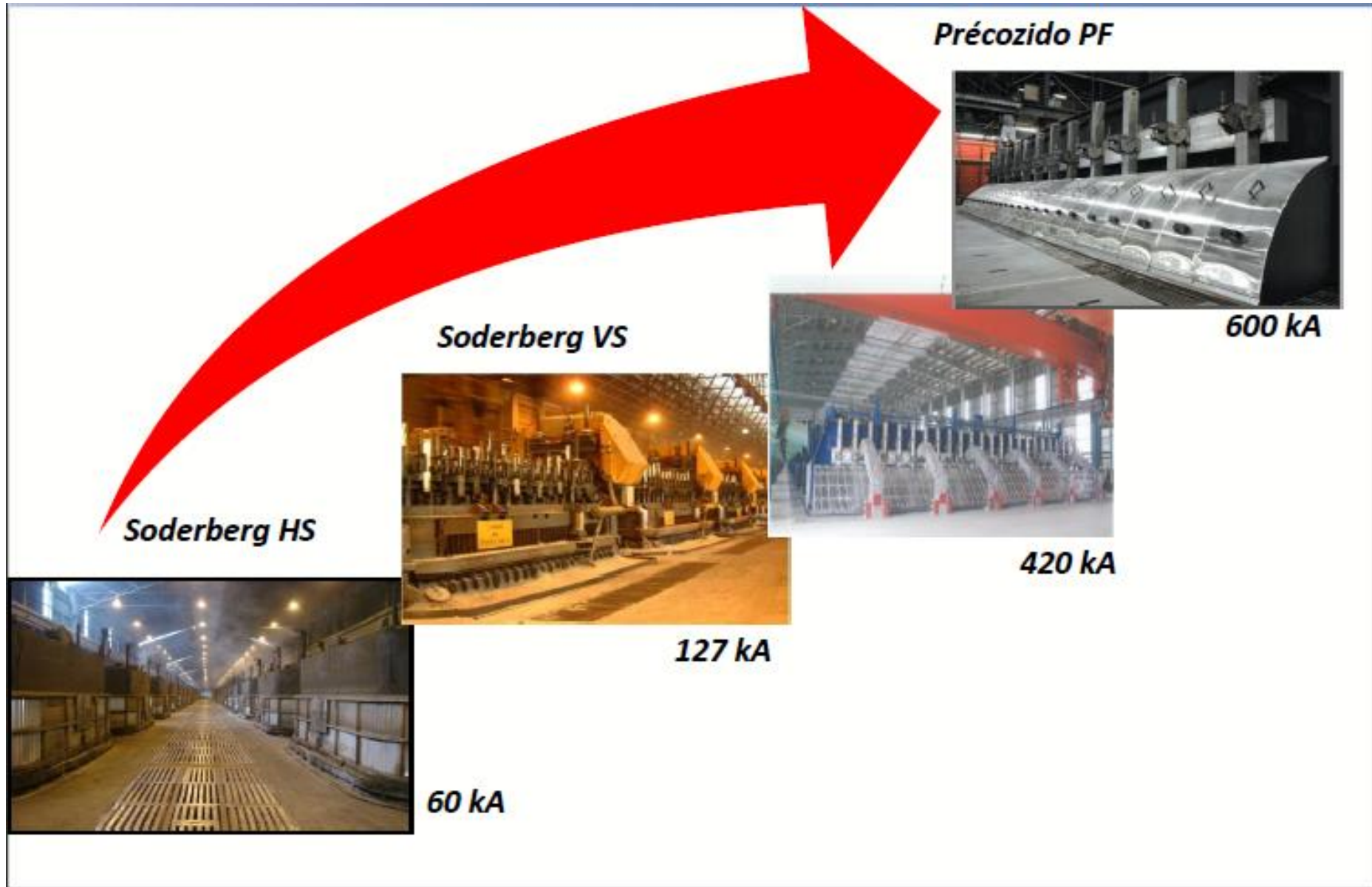
		%
<i>Criolita</i>	Na_3AlF_6	79,0
<i>Alumina</i>	Al_2O_3	2,5
<i>Fluoreto de Alumínio</i>	AlF_3	12,0
<i>Fluoreto de Cálcio</i>	CaF_2	6,5
<i>Fluoreto de Lítio</i>	LiF	0,0

Composição do banho de Lítio

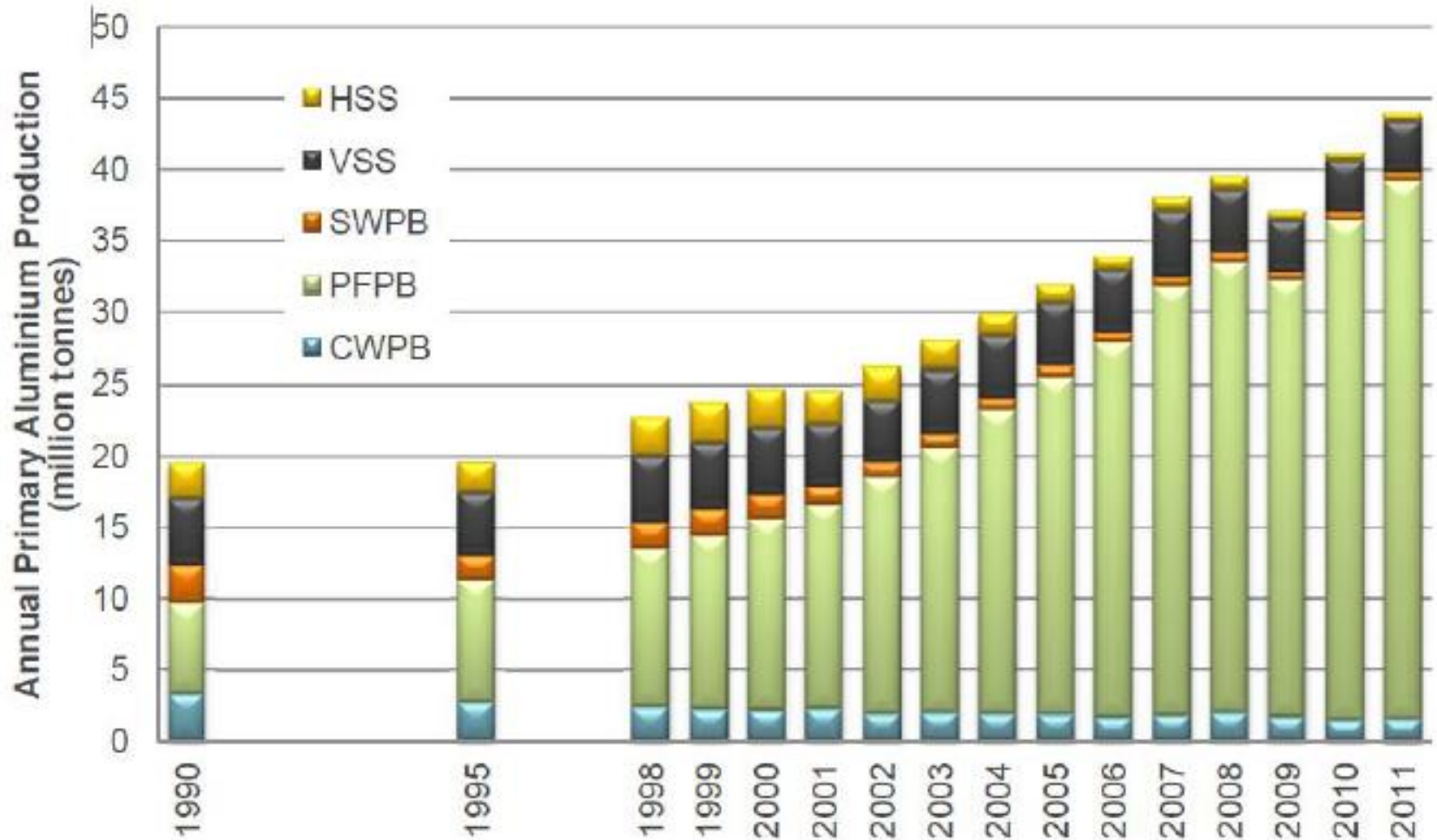
<i>Criolita</i>		86,5
<i>Alumina</i>		2,5
<i>Fluoreto de Cálcio</i>		5,0
<i>Fluoreto de Alumínio</i>		3,5
<i>Fluoreto de Lítio</i>		2,5

Li é adicionado sob forma de Carbonato de Lítio - Li_2CO_3

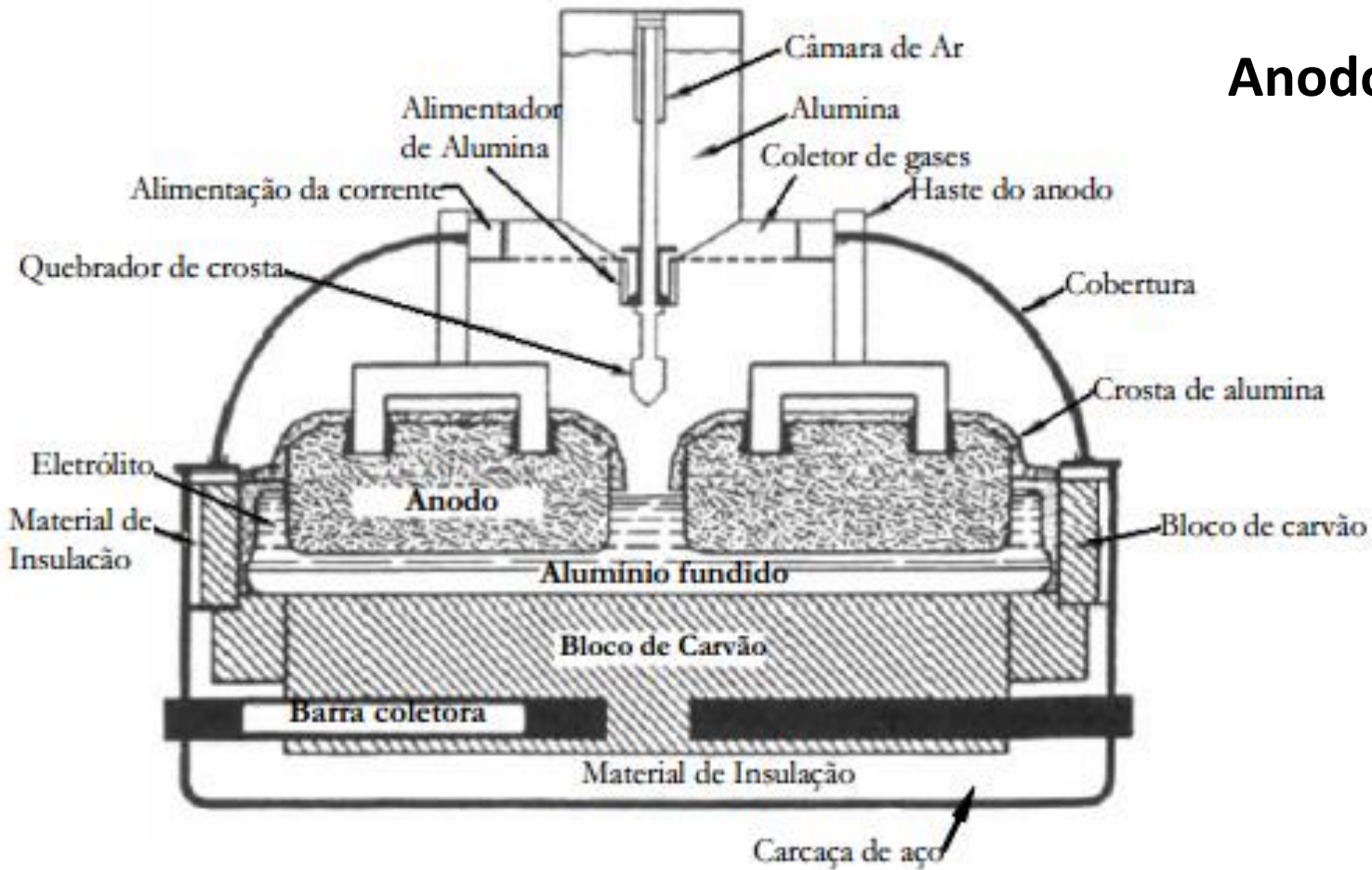
PROCESSO HALL-HEROULT



PROCESSO HALL-HEROULT



PROCESSO HALL-HEROULT



Anodo pré-cozido

PROCESSO HALL-HEROULT



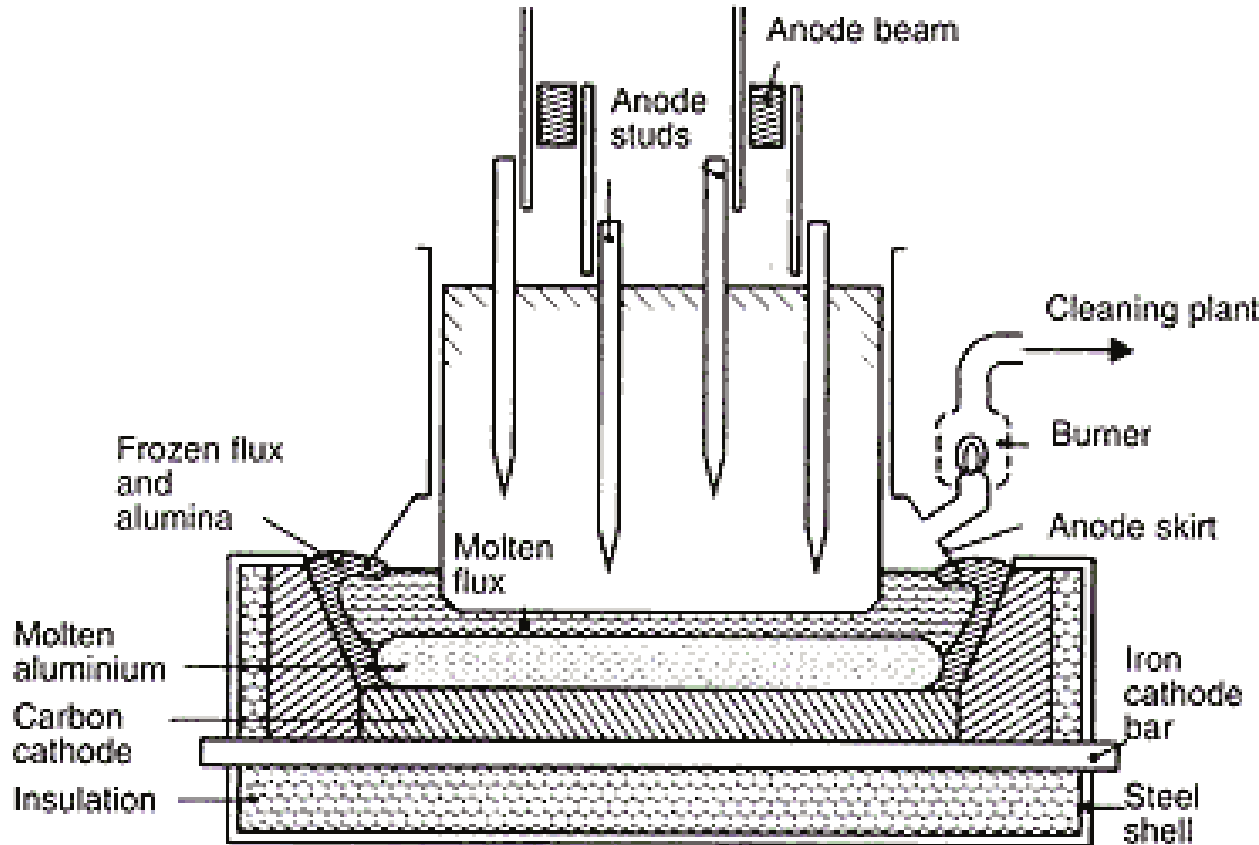
Anodo pré-cozido

PROCESSO HALL-HEROULT

- **Anodos Pré-cozido**

São formados a partir de mistura de coque de petróleo, anodos moídos já utilizados e piche. Tal mistura, após um processo de prensagem, é aquecida a, aproximadamente, 1100 °C, em fornos aquecidos a gás ou a óleo.

PROCESSO HALL-HEROULT



Vertical stud Söderberg cell

Anodo Söderberg

PROCESSO HALL-HEROULT



Anodo Söderberg

PROCESSO HALL-HEROULT

- **Anodos Söderberg**
 - São formados a partir de mistura de coque de petróleo e piche.
 - A mistura é adicionada a um recipiente de aço com dimensões aproximadas de 6-8 m de comprimento, por 2 m de largura e 1 m de altura.
 - O calor proveniente do eletrólito e da corrente elétrica efetuam o cozimento da mistura, à medida que esta vai se desenvolvendo no interior do recipiente, de modo a permitir a contínua substituição do anodo posicionado na base do recipiente.

PROCESSO HALL-HEROULT

- Efeito da corrente
 - Valores de tensão e de corrente empregados:
 - Tensão: 800V
 - Corrente: 34000 a 130000A
- A eficiência de corrente é função das seguintes variáveis:
 - Temperatura do banho
 - Razão da criolita
 - Distância anodo-catodo
 - Densidade de corrente
- Teoricamente: 1kAh de corrente elétrica = 0,3356 kg Al
- Na prática: 85% - 95% de eficiência de corrente

PROCESSO HALL-HEROULT

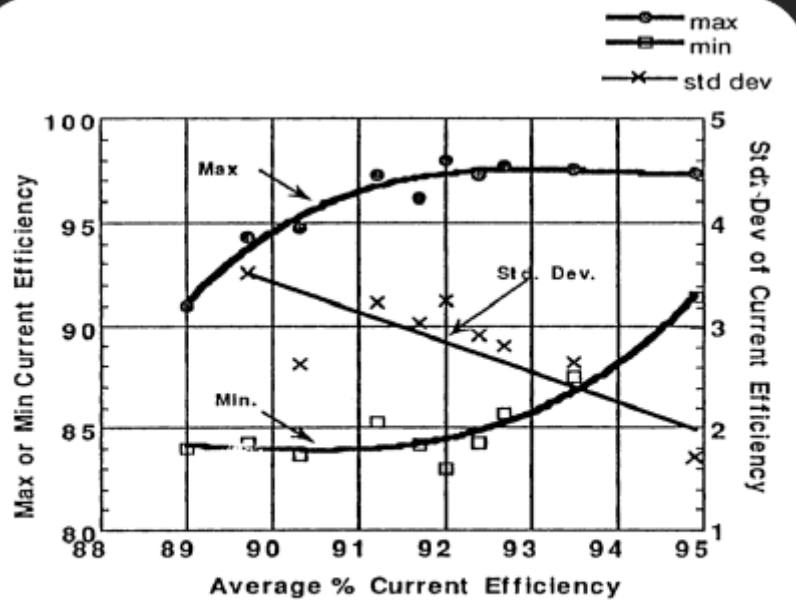
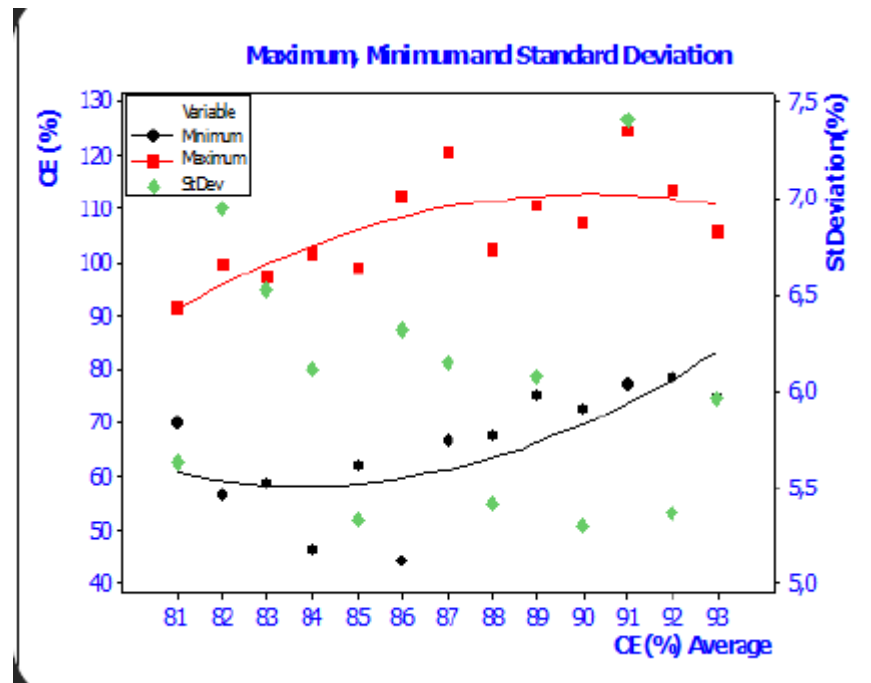


Figure 1: Correlation of Average Current Efficiency with Variation



PROCESSO HALL-HEROULT

- Teoricamente: 1kAh de corrente elétrica = 0,3356 kg Al
- Na prática: 85% - 95% de eficiência de corrente
- Motivos
 - Solubilidade do alumínio no próprio eletrólito (0,1%, aprox.)
 - Reações de reversão
 - $\text{Al} + 3\text{NaF} = 3\text{Na} + \text{AlF}_3$
 - $2\text{Al} + \text{AlF} = 3\text{AlF}$
 - $2\text{Al} + 3\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$
 - Reação química entre o alumínio líquido e a superfície do catodo, formando carbeto de alumínio

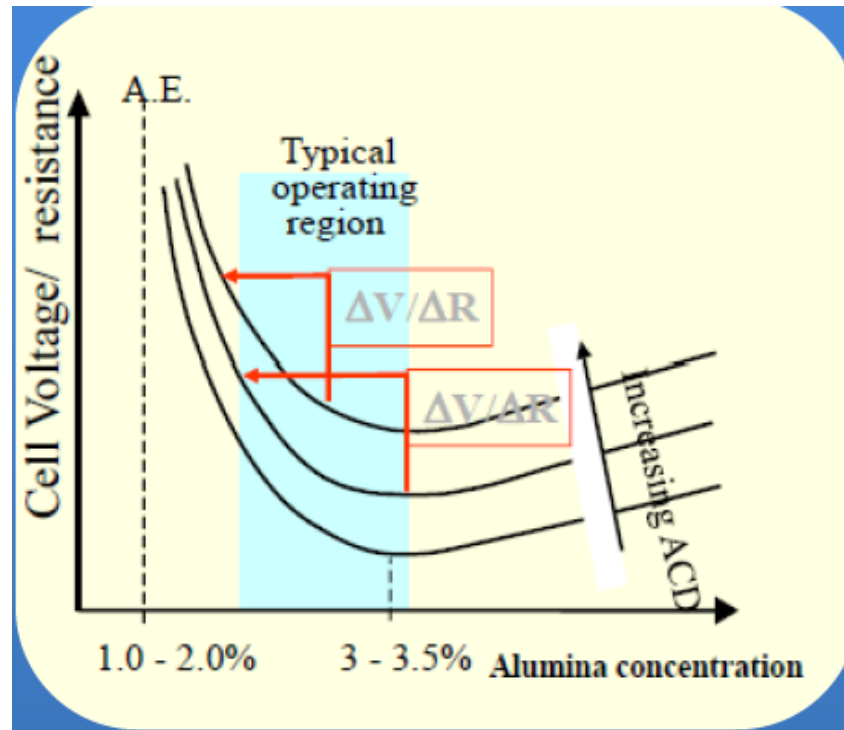
PROCESSO HALL-HEROULT

EFEITO ANÓDICO

- Estabilidade da Corrente
- Balanço de Energia
- Eficiência de Corrente
- Aumenta o consumo de Energia Elétrica
 - Aumento de voltagem por um determinado tempo
- Impacta o Meio – Ambiente:
 - Gases do Efeito Estufa
 - Emissões Fugitivas

PROCESSO HALL-HEROULT

- O Efeito Anódico é um fenômeno que ocorre quando o teor de alumina atinge valores inferiores a 2,0 %
 - É um acontecimento previsível



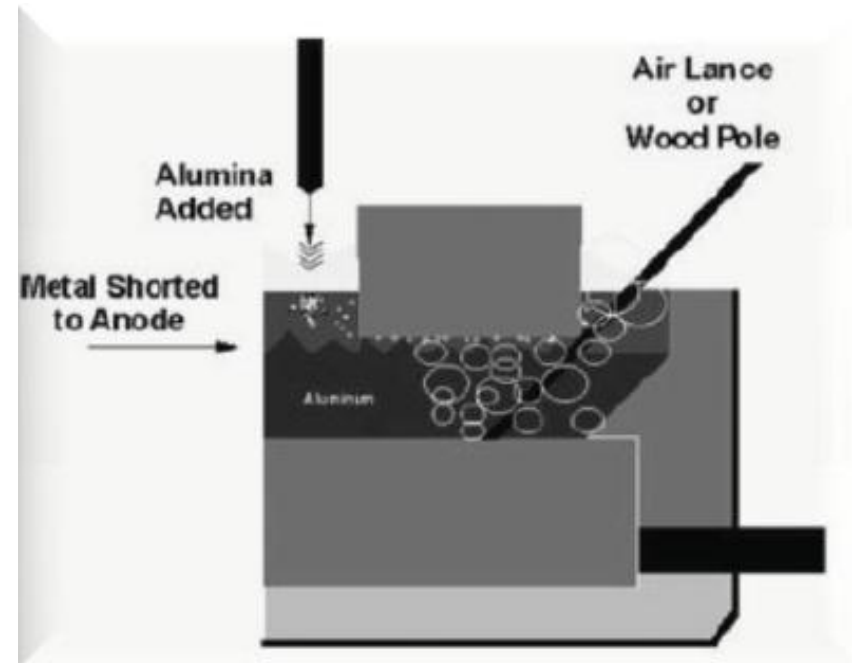
PROCESSO HALL-HEROULT

- O aumento da voltagem na ausência de Al_2O_3 provoca a eletrólise do AlF_3 com a formação de PFC's
- Gases gerados tem alta resistência elétrica e cobrem parte da superfície do anodo aumentando a voltagem

Reações Eletroquímicas (início)	Potencial (V)
$2 \text{AlF}_3 + 2 \text{C} \Rightarrow 2 \text{Al} + \text{C}_2\text{F}_6$	2.607
$4 \text{AlF}_3 + 3 \text{C} \Rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CF}_4$	2.389
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{C} \Rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{COF}_2$	1.831
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \Rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$	1.272

PROCESSO HALL-HEROULT

- A extinção do Efeito Anódico pode ser feita de varias maneiras ou combinações:
 - Introdução de vara
 - Sopro de ar seco
 - Movimentação do anodo



PROCESSO HALL-HEROULT

❖ O Protocolo de Kyoto cobre 6 tipos de gases:

- ✓ CO_2 – Dióxido de carbono
- ✓ CH_4 – Metano
- ✓ N_2O – Óxido Nitroso
- ✓ HFCs – Hidrofluorcarbonetos
- ✓ PFC's – Perfluorcarbonetos
- ✓ SF_6 – Hexafluoreto de enxofre

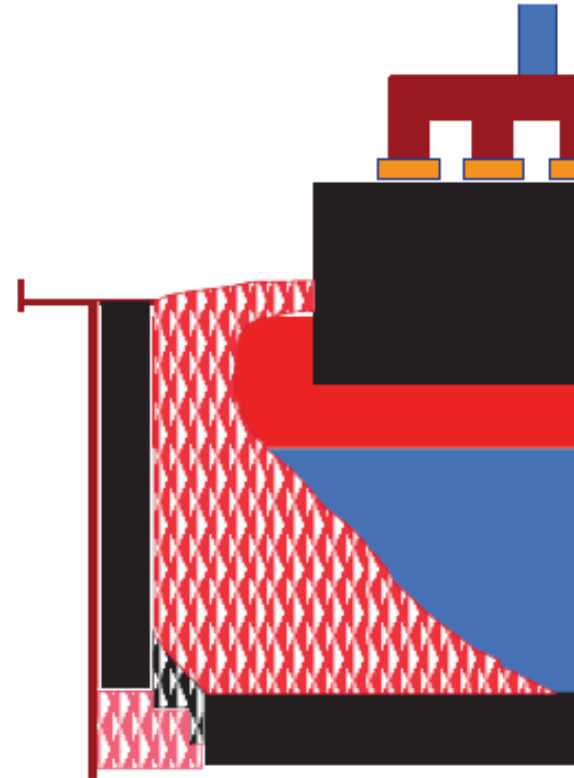
❖ Outros gases :

- ✓ Compostos orgânicos voláteis
- ✓ NO_x – Óxido de nitrogênio
- ✓ CO – Monóxido de carbono

Gas Warming Potential

Gás	GWP
CO_2	1
CH_4	21
N_2O	310
CF_4	6500
C_2F_6	9200

PROCESSO HALL-HEROULT



Função do Lombo :

✓ *Composição :*

➤ *AlF_3 : 0 a 3 %*

➤ *CaF_2 : 0 a 1 %*

➤ *Criolita : > 96 %*

✓ *Proteção lateral da parede interna do forno*

✓ *Previne vazamentos pela vedação das juntas*

✓ *Evita grandes variações de temperatura*

PROCESSO HALL-HEROULT

Insumos para a produção de alumínio primário (ano-base 2003)

Alumina	1919 kg/t Al
Energia elétrica	15,0 MWhcc/t Al
Criolita	8,0 kg/t
Fluoreto de alumínio	19,7 kg/t
Coque de petróleo	0,384 kg/kg Al
Piche	0,117 kg/kg Al
Óleo combustível	44,2 kg/t

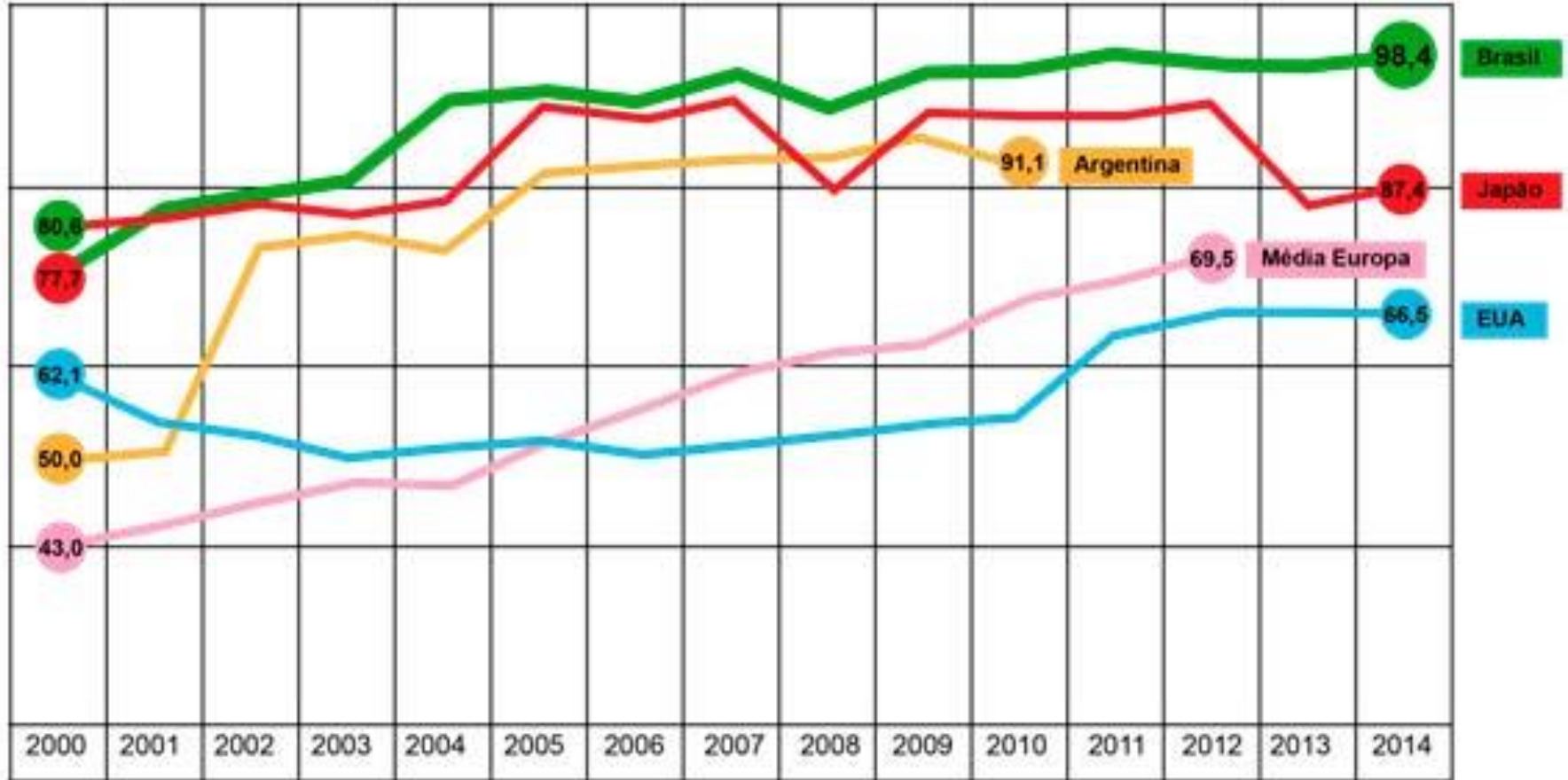
<http://www.youtube.com/watch?v=fa6KEwWY9HU&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=jOKMkaqPZvc&feature=related>

RECICLAGEM DO AL

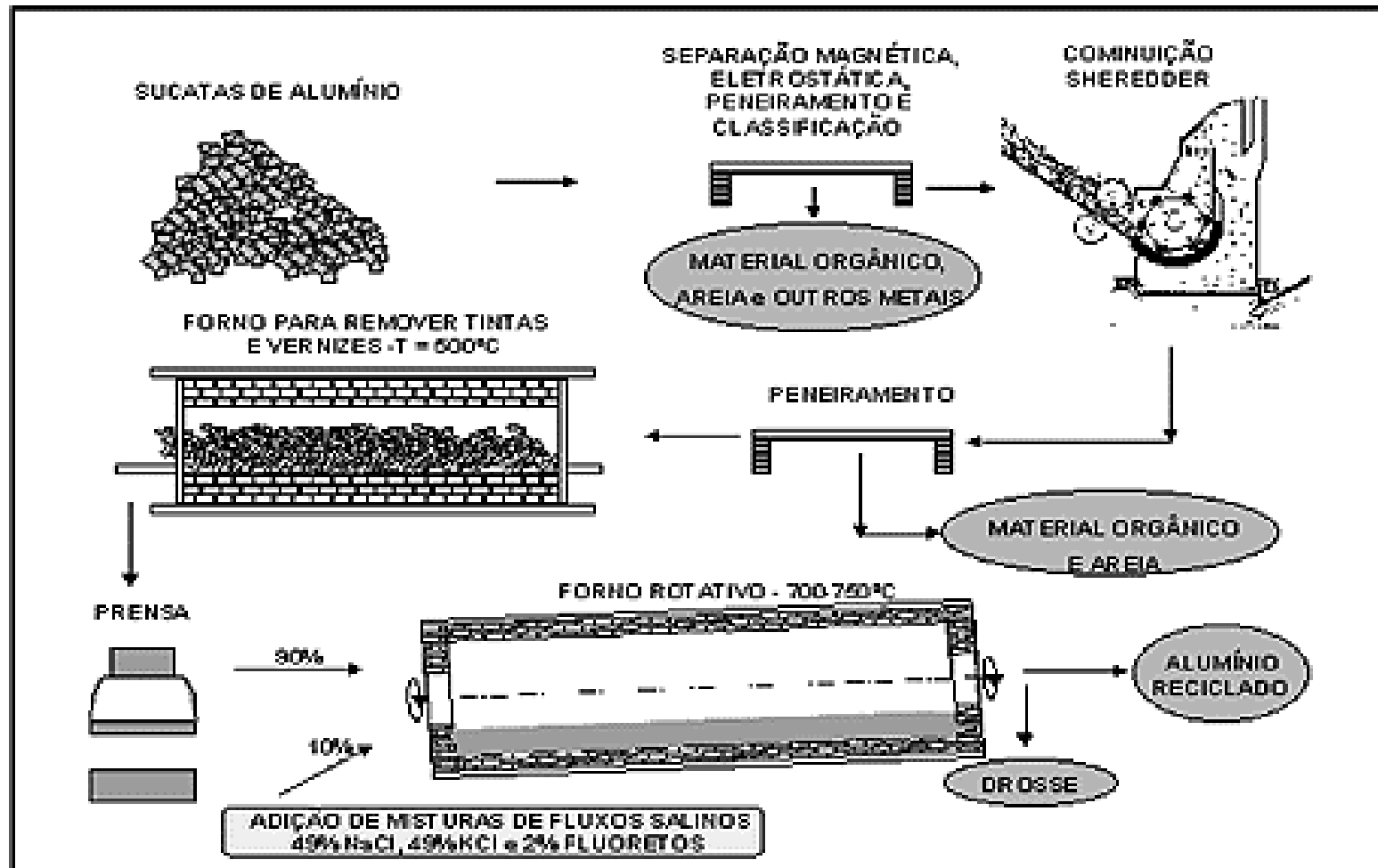
- Quase todos os metais são reciclados
- A reciclagem do Al é importante pois:
 - É um metal de uso intensivo
 - Sua produção primária utiliza enormes quantidade de energia
- Gasto de energia na reciclagem: ~5% do Al primário
- Libera somente 5% de gases de efeito estufa
- Fontes:
 - Sucatas variadas: latas, perfis, peças, etc
 - Borras de processo
- Limitações: composição química; quase todo Al reciclado é utilizado diluído em Al primário

RECICLAGEM DO AL



RECICLAGEM DO AL

Fluxograma básico



RECICLAGEM DO AL

Tipos de borra

borra	Tipo de	% de Al	% de Óxidos	% de sais
	Borra branca	25 - 80	20 - 85	0 - 1
	Borra preta	7 - 50	30 - 50	30 - 50
	Borra salina	3 - 10	20 - 60	20 - 80

- A adição de cloretos e fluoretos serve para fluidificar a borra liberando o Al preso

RECICLAGEM DO AL

Forno rotativo basculante



- 1-10 rpm
- 30° a -10°