

Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Departamento de Engenharia Química

Programa de Pós-Graduação

Estudo de adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de
tratamento de gases no processo industrial de eletrólise do alumínio.

Orientadores: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Mestrando: Luciano José Pontes de Souza

Campina Grande
Junho/2007



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação

**Estudo de adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de
tratamento de gases no processo industrial de eletrólise do
alumínio.**

Orientadores: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Mestrando: Luciano José Pontes de Souza

Campina Grande
Junho/2007

Estudo de adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de tratamento de gases no processo industrial de eletrólise do alumínio.

LUCIANO JOSÉ PONTES DE SOUZA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE COMO PARTE DOS
REQUISITOS EXIGIDOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: PROF. DR. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO

PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO

Campina Grande
Junho/2007



Souza, Luciano José Pontes de

Estudo da adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de tratamento de gases no processo industrial de eletrolise do alumínio - São Luís, 2007.

85f.: il.

Dissertação de Mestrado – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 2007.

1 Estudo da adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de tratamento de gases no processo industrial de eletrolise do alumínio. I. Título.

CDU -----



ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FLUORETO DE HIDROGÊNIO NUM REATOR DE
TRATAMENTO DE GASES NO PROCESSO INDUSTRIAL DE ELETRÓLISE DO
ALUMÍNIO.

LUCIANO JOSÉ PONTES DE SOUZA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29/06/2007.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Orientador

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador

Prof. Dr. Vimário Simões Silva
Examinador

Prof. Dr. André Luis Fiquene de Brito
Examinador

Campina Grande
Junho/2007

Aos meus pais, Francisco e Zélia, que sempre fizeram todo o esforço para que eu pudesse atingir o mais alto degrau na minha formação educacional.

A minha esposa Lucivania companheira e incentivadora em todos os desafios.

Aos meus filhos Luís Guilherme e Luís Eduardo que são a fonte inspiradora para atingir os meus objetivos.

A todos os colegas da turma de mestrado que foram decisivos nesta jornada. Em especial aos amigos Gustavo Cursino, Wener Miranda, Paulo Miotto e Valério Gomes.

AGRADECIMENTOS

Aos professores do curso em especial aos meus orientadores, professores Romildo Brito e Gilmar Trindade.

A Oder Magalhães Lima por ter me contemplado com a oportunidade de participar do curso.

A Alumar pela oportunidade e apoio.

A Milena Silva, Georgiana Vasconcelos, Wilton Sousa e Joel Estrela pela colaboração nos trabalhos práticos desenvolvidos nesta dissertação.

RESUMO

No processo de eletrolise do alumínio ocorre à geração de gases fluoretados que são recuperados nos sistemas de tratamento de gases existentes na unidade de Redução. Esta recuperação tem caráter ambiental e econômico.

O fluoreto é nocivo ao meio ambiente principalmente à vegetação e tratá-lo significa preservar as espécies vegetais. Economicamente é viável o tratamento devido à redução no consumo de fluoreto de alumínio (AlF_3) que é adicionado ao processo para equilíbrio químico do banho eletrolítico. O fluoreto recuperado dos gases é adsorvido na alumina (Al_2O_3) que posteriormente será reduzida em metal.

Na Alumar o tratamento do fluoreto ocorre nos reatores de leito fluidizado que operam com leito de alumina. Estes reatores são operados em fluxo contínuo onde são controlados a vazão volumétrica do gás na entrada do reator e o volume de alumina no leito. A alumina descarregada do reator é amostrada e analisada, e um dos principais parâmetros de acompanhamento é o percentual de AlF_3 retido na alumina que deve ficar entre 2,5 e 3,5%.

O tempo de permanência da alumina no leito do reator também tem impacto direto no percentual de AlF_3 na alumina e este tempo de residência é controlado pela taxa de alimentação do reator.

Neste trabalho será avaliado o comportamento do percentual AlF_3 na alumina, operando o reator variando as condições de nível de leito, vazão volumétrica e taxa de alimentação de alumina. A intenção é identificar a possibilidade de operar o reator em condições diferentes das que comumente é operado. Neste sentido, existe uma expectativa de poder operar o sistema com uma vazão volumétrica de gás mais alta sem que para isto ocorra um aumento demasiado do percentual de AlF_3 na alumina reagida.

ABSTRACT

In the aluminum electrolysis process there is fluoride gases generation that it's recovered in the treatment systems in the smelter. This recovery has environmental and economic character.

The fluoride is mainly noxious to the environment the vegetation and to treat it means to preserve the vegetable species. Economically it is viable the treatment due to the reduction in the aluminum fluoride (AlF_3) consumption that is added to the process for chemical balance of the eletrolitical bath. The fluoride recovered of the gases is absorved in the alumina that later will be reduced in metal.

The fluoride treatment in Alumar happens in the fluid bed reactors that operate with alumina (Al_2O_3). These reactors are operated in continue flow where are control the gas flow in the reactor entrance and the alumina volume in the bed. The alumina discharged of the reactor is sampling and analyzed, and one of the main parameters measurement is AlF_3 percent retained in the alumina that should be between 2,5 and 3,5 percent.

The time that the alumina stay in the reactor bed has also impact in AlF_3 percent in the alumina and this time is controlled by the reactor feeding rate.

In this work the behavior will be evaluated of the AlF_3 percent in the alumina, operating the reactor varying the conditions of bed level, gas flow and alumina feeding rate. The intention is to identify the possibility to operate the reactor in different conditions from the ones that commonly it is operated. So there is an expectation of could operate the system with a higher gas flow without for this it happens a too much increase of the AlF_3 percent in the reacted alumina.

SUMARIO

Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	
Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	1
2. Descrição do Problema	3
3. Objetivo do Trabalho	5
4. Fundamentação Teórica	6
4.1 Processo Eletrolítico de Produção do Alumínio	6
4.1.1 Eletrólito	7
4.1.2 Eletrodos	15
4.1.3 Alumina	19
4.1.3.1 Propriedades da Alumina	19
4.1.3.2 Características da Alumina Para o Tratamento de Fluoreto	21
4.1.4 Sistemas de Alimentação de Alumina	22
4.2 Emissões de Fluoreto no Processo de Produção de Alumínio	25
4.2.1 Efeitos das Emissões de Fluoreto	27
4.2.2 Técnicas de Controle de Emissões de Fluoreto	28
4.3 Equipamentos Para Controle das Emissões de Fluoreto	29
4.3.1 Sistema de Lavagem a Seco por Leito Fluidizado	29
4.3.2 Sistema de Lavagem a Seco Com Alumina Injetada	29
4.3.3 Torres de Lavagem	30
4.3.4 Precipitadores Eletrostáticos	30
4.4 Reatores de Leito Fluidizado	31
4.4.1 Velocidade Mínima de Fluidização	32
4.4.2 Forma e Tamanho de Partículas	34
4.4.3 Área Superficial	38
4.4.4 Fração de Vazios no Leito	39
4.4.5 Grupos de Partículas	40
4.5 O sistema de Coleta e Tratamento de Gases da Alumar	43
4.6 O Reator A-398	44
4.6.1 Secções do Reator A-398	44
4.6.2 Controles Operacionais do Reator A-398	45
4.6.2.1 Válvula de Alimentação do Reator	47
4.6.2.2 Controle da Pressão Diferencial do Leito	47
4.6.2.3 Exaustores	48
4.6.2.4 Ciclo de Limpeza das Mangas	48
4.6.2.5 Temperatura da Perna de Selagem do Reator	49

4.6.2.6	Detecção de Problemas no Reator	50
5.	Procedimento Metodológico	53
5.1	Planejamento de Experimento	53
5.1.1	Experimento Fatorial	53
5.1.2	Codificação	54
5.1.3	Definindo o Experimento	54
5.1.4	Equação do Modelo da Matriz do Experimento	56
6.	Resultados e Discussão	57
6.1	Dados Obtidos Pela Execução da Matriz de Planejamento	57
6.2	Influencia da Vazão Volumétrica e da Altura do Leito	62
6.3	Influencia da Vazão Volumétrica e da Taxa de Alimentação do Reator	63
6.4	Influencia da Altura do Leito e da Taxa de Alimentação do Reator	64
6.5	Interação do %AlF3 Com as Variáveis: Vazão Volumétrica e Altura do Leito	65
6.6	Interação do %AlF3 Com as Variáveis: Vazão Volumétrica e Taxa de Alimentação	66
6.7	Interação do %AlF3 Com as Variáveis: Altura do Leito e Taxa de Alimentação	67
7.	Conclusões	69
8.	Sugestão Para Trabalhos Futuros	70
9.	Referências Bibliográficas	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre performance do processo nos últimos 50 anos.	7
Tabela 2	Efeito de alguns aditivos, alumina e temperatura nas propriedades da criolita.	15
Tabela 3	Contribuições do consumo do carbono do anodo.	18
Tabela 4	Emissões de fluoreto em kg F/ ton Al.	25
Tabela 5	Esfericidades de partículas usuais.	36
Tabela 6	Relação cubas x reator da Alumar.	43
Tabela 7	Ciclo de limpeza das mangas do reator.	49
Tabela 8	Causas prováveis de área morta.	50
Tabela 9	Causas prováveis de alta pressão de leito.	51
Tabela 10	Causas prováveis de baixa pressão de leito.	51
Tabela 11	Causas prováveis de alta pressão nas mangas.	51
Tabela 12	Causas prováveis de baixa pressão nas mangas.	52
Tabela 13	Matriz do planejamento de experimento	55
Tabela 14	Dados da execução do experimento	58
Tabela 15	Coefficientes do modelo fatorial	62

LISTA DE FIGURAS

ra 1	Diagrama de fases do sistema NaF – AlF ₃	9
ra 2	Efeito dos aditivos na densidade do banho a 1000 °C	13
ra 3	Efeito dos aditivos na tensão interfacial entre o metal e o eletrólito a 1000 °C	14
ra 4	Célula com alimentação point feeding	24
ra 5	Desenho esquemático de leitos	32
ra 6	Determinação da velocidade mínima de fluidização e padrões de leito em função da velocidade do gás	33
ra 7	Esquema do uso de peneiras padronizadas para a determinação do diâmetro médio das partículas	37
ra 8	Distribuição multimodal (a) e normal (b) dos tamanhos de uma amostra de partículas	38
ra 9	Representação esquemática do reator A-398	45
ra 10	Superfície de resposta do % AlF ₃ em função da vazão volumétrica de gás e da altura do leito.	63
ra 11	Superfície de resposta do % AlF ₃ em função da vazão volumétrica de gás e da taxa de alimentação do reator.	64
ra 12	Superfície de resposta do % AlF ₃ em função da altura do leito e da taxa de alimentação do reator.	65
ra 13	Correlação vazão volumétrica versus altura do leito	66
ra 14	Correlação vazão volumétrica versus taxa de alimentação	67
ra 15	Correlação altura do leito versus taxa de alimentação	68

1. Introdução

O Consórcio de Alumínio do Maranhão - ALUMAR - é um complexo de produção de alumina e alumínio, que opera desde 1984 na ilha de São Luis. A planta tem um total de 710 fornos de produção de alumínio metálico, ou cubas eletrolíticas, que produzem 440.000 toneladas anuais.

A fábrica foi concebida e implementada dentro do mais moderno conceito de preservação ambiental, e com isso, desenvolve as suas atividades orientada por uma visão global de proteção ambiental do ar, da água, do solo da vegetação e demais recursos naturais.

Baseado nisto, os aspectos de proteção ambiental não são encarados apenas sob o aspecto de cumprir com as exigências legais, mas fundamentalmente com obrigações e responsabilidades dos cidadãos perante a sociedade. Portanto a Alumar opera conforme uma política de controle e proteção ambiental, cujos objetivos básicos são: conduzir estudos e implementar medidas que visem evitar, prevenir, minimizar e ainda acompanhar os impactos ambientais resultantes de suas atividades, o que levou a empresa a investir ao longo dos anos em torno de 10% do seu investimento global em equipamentos e sistemas de proteção ambiental.

No processo de eletrólise do alumínio ocorre a formação de gases fluoretados, devido à decomposição de fluoreto de alumínio. Estes gases são nocivos principalmente à vegetação e, por isto, se faz necessário que sejam capturados e tratados para só então serem lançados na atmosfera. Esse tratamento é feito através de reatores, que no caso da empresa Alumar, são reatores de leito fluidizado. O equipamento usado nessa adsorção foi desenvolvido e patenteado pela ALCOA Inc. nos anos 60 e é conhecido como reator A-398.

O desenvolvimento do referido reator veio de encontro ao conceito de integrar a tecnologia de processo e operação a proteção ambiental, obtendo-se com isto, a reciclagem de um insumo vital ao processo produtivo e evitar a poluição ambiental causada pelos fluoretos, que de outra maneira seriam liberados para o ambiente.

Na Alumar existem instalados 66 reatores A-398.

Neste trabalho iremos descrever o sistema de captação e tratamento dos gases fluoretados da Alumar e avaliar o impacto da operação do reator no processo de adsorção de HF em leito de alumina (Al_2O_3).

2. Descrição do Problema

No processo da eletrólise do alumínio ocorre a formação de gases fluoretados. Estes gases causam danos à vegetação e por isso devem ser coletados e tratados. Este processo de captura dar-se pela exaustão dos gases e o tratamento ocorre em reatores de leito fluidizado alimentados com alumina calcinada (SGA).

Na eletrólise um fator de grande importância é a relação entre a massa de fluoreto de sódio e a massa de fluoreto de alumínio no banho eletrolítico. Esta relação é também conhecida como razão (ou do inglês “ratio”) do banho. Esta razão é controlada pela adição de sacarias de fluoreto de alumínio entre outros. O fluoreto de alumínio (AlF_3) tem custo elevado (em torno de 1 U\$ por Kg).

O total de fluoreto de alumínio consumido em uma cuba para manter a razão na faixa de 1,10 fica em torno de 20 a 30 kg por tonelada de alumínio produzido, sendo que aproximadamente metade deste fluoreto é arrastado pelos gases de exaustão.

Desta forma o reator onde é feito o tratamento dos gases tem, além de função ambiental, função econômica visto que recupera a maior parte do AlF_3 proveniente dos gases succionados das cubas, reduzindo o consumo de fluoreto adicionado nas cubas pelo teor de AlF_3 contido na alumina descarregada do reator.

Com base neste conceito operar o reator de forma a se ter uma ótima eficiência de adsorção de AlF_3 na alumina reagida que sai dos reatores é fundamental nas plantas de alumínio.

No reator de adsorção o principal controle operacional é a camada de alumina no leito. O reator A-398 foi projetado para trabalhar com uma camada em torno de 20 centímetros de leito, com renovação contínua. Uma vez que a seção transversal do equipamento mantém as suas dimensões fixas (largura e comprimento) a única dimensão variável é a altura.

Os reatores A-398 podem operar com uma variação de leito entre 17 e 23 cm. Para camadas menores que 17 cm o controle de alimentação e descarga entra em operação de

modo a não permitir que o reator descarregue e que a sua alimentação seja ativada de modo a elevar a altura do leito ate atingir 21 cm.

Quando a altura do leito é maior que 23 cm, o controle desabilida o sistema de alimentação do reator, mesmo que este esteja no ciclo de alimentação, e mantém o mesmo nesta posição ate que a altura do leito chegue a 20 cm.

A alimentação é feita com ciclos de 5 minutos de carga por 10 minutos de espera. Cada ciclo de alimentação corresponde a aproximadamente 380 quilos de alumina que são introduzidas no reator. A descarga da alumina é continua de maneira a garantir que não ocorra estagnação do leito (leito estático). Estagnação do leito de alumina por períodos superiores há 6 horas já são suficientes para elevar o teor de AlF_3 , na alumina reagida, a patamares acima de 3,5%. O ponto considerado ideal é operar o reator de forma a obter um percentual de AlF_3 na alumina reagida em torno de 3%.

A fluidização do leito deve ser feita com uma vazão volumétrica de alumina em torno de $85.000\text{m}^3/\text{h}$. Este valor é suficiente para manter uma vazão dos gases de flúor, nas cubas, em torno de $7.500\text{ m}^3/\text{h}$. Isto garante uma tiragem de gás das cubas compatível com a sua operação, de modo a garantir que 99,9% dos gases gerados na cuba sejam succionados pelos reatores.

A vazão volumétrica no reator deve ser controlada de maneira a manter a camada de leito dentro da faixa operacional. Vazões acima do objetivo provocam descontrolo do nível de leito provocando o aparecimento de vazios na camada de leito e impactam diretamente em emissões de fluoreto gasoso e fluoreto particulado acima da meta.

3. Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi estabelecer para o processo de adsorção de fluoreto de alumínio no leito de alumina do reator A-398 da ALUMAR, as melhores relações entre as variáveis de operação: taxa de alimentação de alumina, altura do leito e vazão de gás do reator. Para tal foi realizado um planejamento de experimentos onde foram avaliadas as alterações na taxa de alimentação de alumina, na altura do leito e na vazão de gás do reator e observado o impacto destas variações no percentual de AlF_3 retido na alumina.

Com os resultados do planejamento experimental foram avaliadas situações de controle operacional que permitam operar o reator com uma maior vazão volumétrica, visando uma maior remoção de gás nas cubas, e conseqüentemente uma redução dos níveis de emissão de fluoreto para o meio ambiente, bem como um maior percentual de AlF_3 na alumina (limitado pelo seu nível de saturação), de forma a reduzir o consumo de AlF_3 nas cubas.

4. Fundamentação Teórica

4.1. Processo Eletrolítico de Produção de Alumínio

Todo alumínio primário é produzido pelo processo Hall-Héroult. Este processo consiste basicamente na redução eletrolítica da alumina, dissolvida em um banho de criolita fundida (3NaFAIF_3). O banho fica a uma temperatura de aproximadamente 960°C . (ARCHER, 1996)

Com a decomposição da alumina, o oxigênio se dirige ao anodo (pólo positivo), e combina com ele, e o alumínio se deposita no fundo da célula eletrolítica (catodo, que é o pólo negativo). A principal reação eletroquímica que acontece no processo mostrada na reação (1):



Assumindo que $\text{PCO}_2 = 0,1013 \text{ kPa}$ (1 atm), a entalpia de reação sendo 550 kJ a 1000°C , a energia teórica para a produção de 1kg de Al , nesta temperatura é $5,64\text{kWh/kg}$ Al . Se não fosse utilizado o carbono como agente redutor, a energia seria de $8,69\text{kWh/kg}$ Al (GRJOTHEIM, 1982). Na prática este valor é de $14\text{-}15 \text{ kWh/kg}$ Al . Um dos principais motivos de perda de eficiência de corrente, conseqüentemente aumento do consumo de energia, é que algum metal sempre se dissolve no eletrólito e pode ser conduzido para próximo do anodo, sendo então, reoxidado, de acordo com a reação (2) (MENIUK, 1995 e ARCHER, 1996).



Os fundamentos do processo Hall-Héroult descritos acima, são os mesmos desde a sua descoberta. Porém muitos foram os desenvolvimentos nos últimos 50 anos. Dentre eles podemos citar melhorias na química do banho, alimentação de alumina, qualidade do anodo e catodo e controle de processo. Também muitos tem sido os progressos com relação ao tamanho e desenho da célula, capacidade de produção, consumo de energia e modelamento dos campos magnéticos (GRJOTHEIM, 1995). A tabela 1 mostra alguns desenvolvimentos ocorridos ao longo destes anos, comparando uma célula de 1945 e outra de 1995.

Tabela 1: Comparação entre performance do processo nos últimos 50 anos (GRJOTHEIM, 1995).

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

4.1.1- Eletrólito

Fundamentalmente o eletrólito é uma solução de alumina em criolita fundida. A criolita é um fluoreto duplo de alumínio e sódio (3NaFAIF_3). A escolha da criolita como solvente se deve a vários fatores, entre os quais podemos citar (GRJOTHEIM, 1988):

- a) É um bom solvente para a alumina;
- b) Sua voltagem de decomposição é maior que a da alumina;
- c) Possui boa condutividade elétrica quando fundida;
- d) Sua temperatura de fusão é baixa com relação a alumina;
- e) Não reage com o alumínio, nem com o carbono em grau que se possa considerar;

- f) Quando fundida forma um fluido sem turbulência;
- g) Sua densidade é menor que a do alumínio, quando ambos estão fundidos;
- h) Tem uma baixa pressão de vapor.

O diagrama de fases do sistema fluoreto de sódio - fluoreto de alumínio (NaF-AlF₃) é dado na figura 1. Neste diagrama temos a presença da criolita na composição de 25% AlF₃ e 75%NaF (%mol) fundindo a 1010°C. Aumentando o teor de AlF₃ além desta composição, obtém-se uma fase líquida a partir de 734°C.

Da mesma forma se for adicionado fluoreto de sódio a criolita, forma-se um eutético a 888°C com 89% NaF e 11%AlF₃ (%mol). (GRJOTHEIM, 1986)

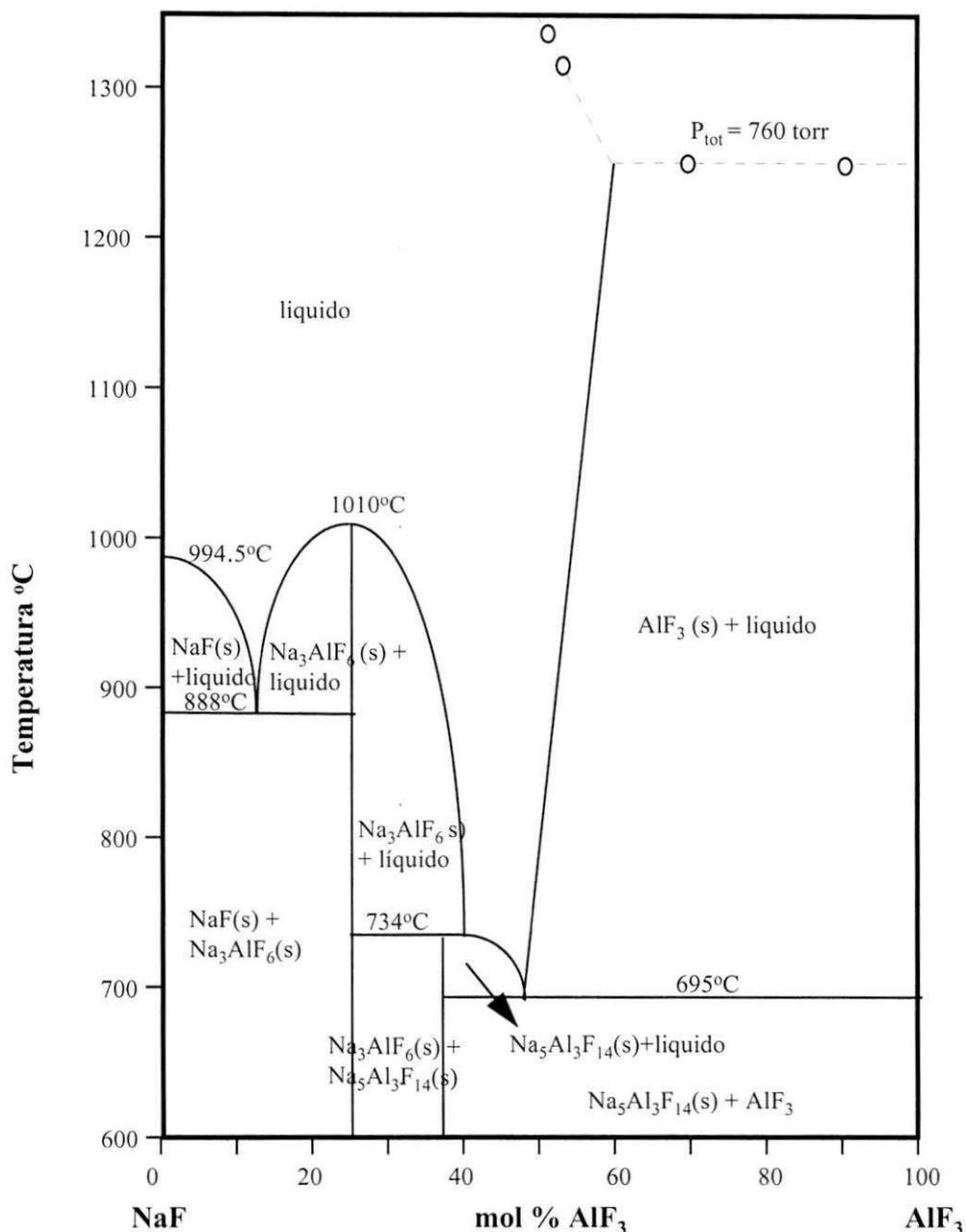
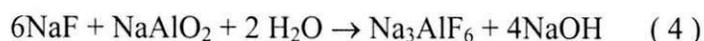
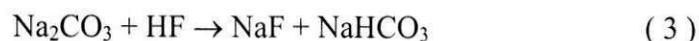


Figura 1: Diagrama de fases do sistema NaF-AlF₃

A ocorrência da criolita na forma natural é rara. Entretanto ela pode ser fabricada em processo alcalino. Muitas vezes, a adição de fluoretos para acerto da composição do banho, gera excedente de banho na cuba. O excesso é retirado e usado em outra célula, também pode ser estocado ou vendido. No processo alcalino a criolita é formada pela absorção do fluoreto de hidrogênio em uma solução de carbonato de sódio. O fluoreto de

sódio obtido é tratado com uma solução de aluminato de sódio de acordo com as reações (3),(4) e (5) abaixo: (GRJOTHEIM, 1988)



Além da criolita que é o solvente básico, existem mais dois tipos de fluoretos presente no eletrólito das fábricas de alumínio. Eles são fluoretos de alumínio e fluoreto de cálcio (CaF_2). Além desses, fluoreto de sódio (NaF) é usado (adicionado como Na_2CO_3), principalmente, nos primeiros dias de vida da cuba. Muitas fábricas tentam melhorar algumas propriedades do eletrólito introduzindo no banho, por exemplo, fluoreto de Lítio (LiF) e/ou fluoreto de magnésio (MgF_2), fluoreto de potássio (KF), etc. (GRJOTHEIM, 1988). A ALUMAR não utiliza estes aditivos. A composição típica do banho (% massa) nas fábricas de alumínio é a seguinte: criolita de 70% a 90%, fluoreto de Al (AlF_3) de 2% a 25%, fluorita (CaF_2) de 4% a 8% e alumina de 2% a 8%. A composição do banho da ALUMAR é a seguinte: 81% de criolita, 11% de AlF_3 , 5% de CaF_2 e 3% de Al_2O_3 . (MENIUK, 1995)

O fluoreto de alumínio é bastante volátil, na temperatura de operação da célula, além disso, ele reage com algumas impurezas presente na alumina. Por causa disso, ele precisa freqüentemente ser adicionado ao banho para que sua composição seja mantida. Já o teor de CaF_2 , muitas vezes, é mantido pelo cálcio presente na alumina. O óxido de cálcio reage com o fluoreto de alumínio formando a fluorita. Para alumina de baixa qualidade, com níveis elevados de CaO , pode formar uma quantidade alta de CaF_2 e aumentar demais a densidade do banho. A fluorita tem uma baixa pressão de vapor e é eletroquimicamente, praticamente, inerte na célula. Assim, deve-se evitar que o CaF_2 ultrapasse percentuais desejados, porque a retirada do excesso ocorrerá em tempo longo. A fluorita tem a função de baixar o ponto de fusão do banho (MENIUK, 1995). Para cada aumento de 1% em massa de CaF_2 , teremos (GRJOTHEIM, 1988):

- _ Diminuição em 3°C no ponto de fusão do banho;
- _ Aumento na resistência do banho em 0,4%;
- _ Redução da solubilidade da alumina em 0,25% em massa;
- _ Aumento na densidade em 0,3%.

Nas fábricas de alumínio o parâmetro mais utilizado para controlar a composição do banho é dado pela razão (ratio). O ratio é a relação entre a percentagem, em massa, do fluoreto de sódio e do fluoreto de alumínio (equação 6). O ratio da criolita é 1,50. Como, normalmente, o banho contém AlF_3 em excesso, o valor do ratio é menor que 1,5. As modernas reduções procuram trabalhar com ratio baixo, isto aumenta a eficiência de corrente, devido menor dissolução do metal no banho e redução da temperatura de operação (GRJOTHEIM, 1988). Entretanto, o excesso de AlF_3 pode provocar um aumento demasiado da resistividade do banho, causando instabilidade da cuba. Na ALUMAR objetiva-se trabalhar com o ratio de 1,11, com faixas de controle de 1.06 a 1.16 (MENIUK, 1995). Abaixo temos o cálculo do ratio para criolita:

$$\text{Razão} = \% \text{NaF} / \% \text{AlF}_3 \quad (6)$$

$$= 3(\text{NaF}) / (\text{AlF}_3) = 3 (23+19) / (27 + (3 \times 19)) = 1,5$$

Diminuindo o ratio (em massa) em 0,02 teremos (GRJOTHEIM, 1988):

- _ Aumento no excesso de AlF_3 entre 0,6-0,8% em massa;
- _ Diminuição em 2°C no ponto de fusão;
- _ Aumento na resistência do banho em 0,4%;
- _ Redução na solubilidade da alumina em 0,25% em massa;
- _ Diminuição na densidade em 0,14%.

As propriedades mais importantes do banho são (MENIUK, 1995; GRJOTHEIM, 1986 e BURKIN, 1987):

- a) Ponto de fusão. Esta propriedade deve ser a menor possível, pois menor energia será gasta para fundir o banho, logo maior será a eficiência de corrente. Todo aditivo diminui a temperatura de liquidus. A temperatura de fusão pode ser expressa em função da percentagem em massa de CaF_2 , AlF_3 e Al_2O_3 . A equação obtida experimentalmente (BURKIN, 1987) é válida na faixa de 5-20% AlF_3 e 3,8 - 11,3% CaF_2 . A equação é a seguinte:

$$t \text{ (} ^\circ\text{C)} = 1009,4 + 4,059\%\text{CaF}_2 - 1,167(\%\text{CaF}_2)^2 + 0,968 (\%\text{CaF}_2)(\%\text{AlF}_3) - 0,105(\%\text{CaF}_2)(\%\text{AlF}_3)^2 + 0,073(\%\text{CaF}_2)^2(\%\text{AlF}_3) + 0,002 (\%\text{CaF}_2)^2(\%\text{AlF}_3)^2 - 4,165(\%\text{AlF}_3) - 0,054 (\%\text{AlF}_3)^2 - 5,33(\%\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (7)$$

- b) Solubilidade da alumina no banho. Deve ser a maior possível para facilitar a dissolução da alumina. Todos os aditivos, exceto o fluoreto de potássio, diminuem tanto a solubilidade, quanto a taxa de dissolução (BURKIN, 1987) de alumina no banho. Logo eles contribuem para geração de lama.
- c) Densidade. Também deve ser a menor possível, porque a separação entre o metal e banho será mais consistente e ocorrerá menos reoxidação do alumínio. A densidade do alumínio líquido é de 2,3 g/cm^3 . A mudança causada na densidade do banho pelos aditivos, deve manter uma diferença mínima entre a densidade do alumínio e do banho de 0,2 g/cm^3 . A figura 2 mostra o efeito dos aditivos na densidade do banho. A equação (8) (BURKIN, 1987), obtida experimentalmente, calcula o valor da densidade (ρ) do banho em função da temperatura do eletrólito (t em $^\circ\text{C}$), ratio e das percentagem (em massa) dos aditivos:

$$\rho \text{ (g/cm}^3 \text{)} = 2,64 - 0,0008t + 0,18(\text{ratio}) - 0,008(\%\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,005\%\text{CaF}_2 + 0,008\%\text{MgF}_2 - 0,004\%\text{LiF} \quad (8)$$

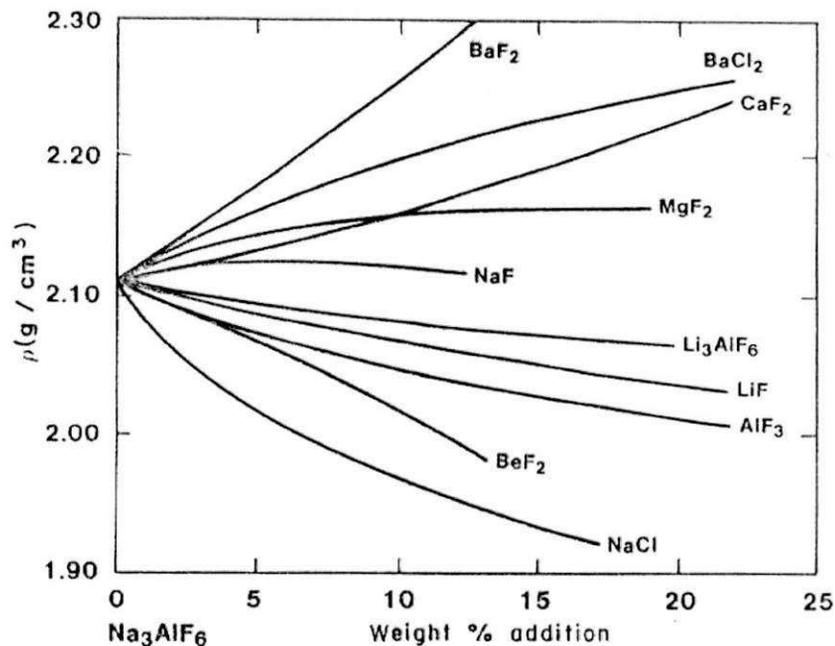


Figura 2: Efeito dos aditivos na densidade do banho a 1000°C (BURKIN, 1997).

- d) Condutividade elétrica. Esta é a propriedade físico-química de maior importância, visto que influencia diretamente o consumo de energia do processo. A condutividade elétrica (χ) pode ser calculada através da equação (9). Esta equação é em função da temperatura (t °C) e composição (% massa). Ela foi obtida experimentalmente (BURKIN, 1987) e é dada em S/cm.

$$\ln \chi = 2,0156 - (2068,4)/(t+273) + 0,4349(\text{ratio}) - 0,0207\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,005\% \text{CaF}_2 - 0,0166\% \text{MgF}_2 + 0,0178\% \text{LiF} + 0,0077\% \text{Li}_3\text{AlF}_6 \quad (9)$$

- e) Tensão interfacial. A tensão interfacial entre o metal e o eletrólito é definida como a diferença entre a tensão superficial do metal e do eletrólito. Esta propriedade deve ter o maior valor possível. Com isso, tem-se uma melhor separação entre eles e redução de transporte do metal na interface e no eletrólito, diminuindo a reoxidação. A tensão interfacial entre o eletrólito e o carbono deve, também, ser elevada para evitar penetração do eletrólito nos poros do carbono do anodo e catodo. A figura 3 mostra que todos os fluoretos

adicionados aumentam tensão interfacial entre o eletrólito e o alumínio, exceto o KF. O efeito da alumina nesta propriedade não é totalmente conhecido, porém há quem afirme que ela aumenta (GRJOTHEIM, 1986).

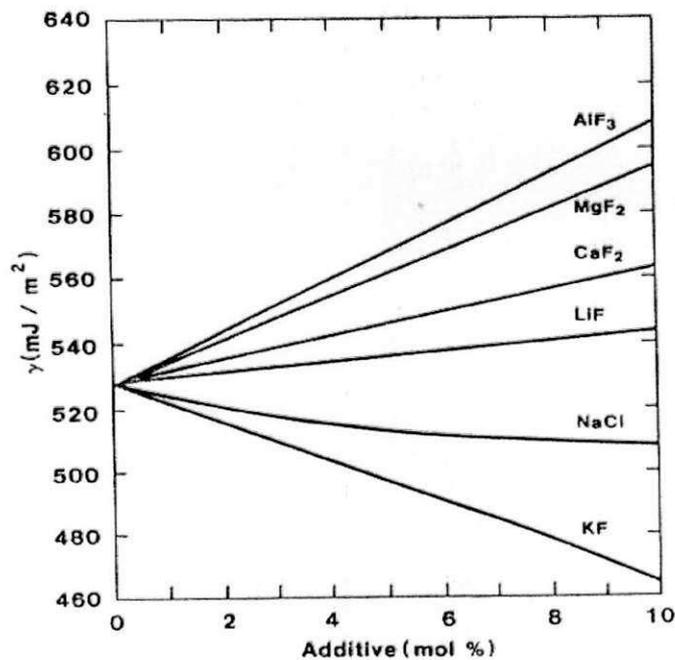


Figura 3: Efeito dos aditivos na tensão interfacial entre o metal e o eletrólito a 1000°C (BURKIN, 1987).

- f) Viscosidade. Esta propriedade influencia alguns processos hidrodinâmicos na célula, como movimentação do metal e dispersão de gotas de alumínio no eletrólito, sedimentação de partículas de alumina e evolução de bolhas de gases do anodo. Um valor levado da viscosidade seria benéfico para reduzir o transporte do metal dissolvido no eletrólito para o anodo, diminuindo a reoxidação.
- g) Pressão de vapor. As perdas de fluoretos por evaporação são fortemente determinadas por esta propriedade. Os vapores são ricos em AlF₃. Por causa disso, é necessário sempre o ajuste do ratio das cubas, através da adição de AlF₃.

Tabela 2: Efeito de alguns aditivos, alumina e temperatura nas propriedades da criolita.

Seta para cima indica que a propriedade aumenta. Setas para baixo indica o contrário. Setas em curva indica que o efeito é não linear. Espaço em branco indica que não há dados na literatura. Traço indica que não há influência (MENIUK, 1995 e BURKIN, 1987).

Aument. variável	Solubil. Al_2O_3	Condut. elétrica	Densid.	Viscosid.	Temper. liquidus	Solubil. Al	Tensão superf.	Pressão vapor
CaF_2	↓	↓	↑	↷	↓	↓	↑	↓
AlF_3	↓	↓	↓	↓	↶	↓	↓	↑
LiF	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓
MgF_2	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓
NaCl	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	
NaF	↷	↑	↶	↶	↶	↑	↑	↓
Al_2O_3	—	↓	↓	↷	↓	↓	↷	↓
Temp.	↑	↑	↓	↓	—	↑	↓	↑

4.1.2- Eletrodos

Tanto o anodo como o catodo das cubas é fabricado com carbono. Enquanto o anodo é um elemento sempre consumido na eletrólise de redução da alumina, os blocos de carbono que formam o catodo servem apenas de condutor elétrico e isolante térmico. A camada de alumínio líquido que está sobre os blocos catódicos também faz parte do catodo. As indústrias de alumínio no mundo consomem cerca de 8 milhões de toneladas de carbono por ano devido ao desgaste do anodo (ZHANG, 1994).

O anodo fica suspenso sobre o catodo, parcialmente submerso no banho. Nele verifica-se a queima do carbono que combina com o oxigênio proveniente da eletrólise da alumina (reação (1)).

Para o anodo ter o desempenho operacional esperado, ele deve conter algumas propriedades e alguns cuidados devem ser tomados. Abaixo seguem os principais (TSUBAKI, 1983 e ZHANG, 1994):

- a) Alta condutividade elétrica;
- b) Ter bom isolamento, para não reagir com o ar;
- c) Baixa condutividade térmica;
- d) Alta resistência ao choque térmico e mecânico;
- e) Alta densidade;
- f) Baixa porosidade;
- g) Baixos níveis de impurezas;
- h) Base plana e horizontal;
- i) Ao ser trocado, o anodo novo deve manter-se no mesmo nível dos demais.

Na produção do alumínio, existem dois tipos de células eletrolíticas, Soderberg e prebaked. As células são diferenciadas pelo design e processo de fabricação do anodo (ZHANG, 1994). As células Soderberg usam um anodo apenas. À medida que este anodo é consumido, material carbonáceo (pasta anódica) é adicionado. Já as células prebaked, o tipo mais utilizado pelas modernas fábricas, os anodos são constituídos por blocos de carbono pré-cozidos. Os anodos permanecem na cuba durante certo período, até serem consumidos, então são trocados por anodos novos. A ALUMAR utiliza células prebaked e os anodos permanecem na cuba por 28 dias.

O anodo, conforme dito anteriormente, é o eletrodo positivo. A corrente entra nele, atravessando o bloco de carbono. Em seguida, passa pelo banho eletrolítico para decompor a alumina. Segue através do leito de metal líquido, daí para o carbono do catodo e sai por barras de aço (coletoras) nele engastadas. Vale lembrar que as cubas são ligadas em série.

Os principais fatores que contribuem para o consumo do carbono do anodo são os seguintes (GRJOTHEIM, 1986 e TSUBAKI, 1983):

- j) Reação eletroquímica. Nesta reação (ver equação 1) ocorre o consumo da maior parte do carbono do anodo, cerca de 75%. Estequiometricamente são usados 333 kg de C / t Al.
- k) Reoxidação do alumínio. Por causa desta reação (reação 2) mais carbono é consumido para produzir uma quantidade de alumínio que já havia sido produzido, gerando perda de eficiência. Aproximadamente 8% do carbono do anodo é gasto nesta reação.
- l) Reação do anodo com o oxigênio do ar. Muitos devem ser os cuidados para que o anodo não fique exposto ao ar. As perdas vão depender das condições da cobertura do anodo e da presença de impurezas, principalmente V e Ni, pois são fortes catalisadores da reação. Estima-se que 8% do carbono do anodo é perdido nesta reação.
- m) Formação de pó de carbono. Muitas vezes observa-se a presença deste pó sobrenadando o banho eletrolítico. Trata-se de partículas finas de C, que se desprendem do anodo e que não reagem com os gases. O carbono do piche (aglutinante), que forma o anodo, é mais reativo que os grãos de coque. Assim, o piche é preferencialmente consumido durante a eletrólise. As partículas de coque são consumidas mais lentamente, às vezes se desprendem do anodo, formando os pós de carbono. Por volta de 3% do carbono do anodo é perdido em forma de pó.
- n) Reação das laterais do anodo com CO₂ emitido da cuba. A 1010°C o CO₂ reage com o C (reação 10). Como a célula, normalmente, trabalha em temperaturas inferiores a 1000°C, pequena é a perda de carbono devido esta reação, aproximadamente 5%.



A tabela 3 mostra um resumo dos principais fatores que contribuem para o consumo do anodo com seus percentuais.

Tabela 3: Contribuições do consumo do carbono do anodo (GRJOTHEIM, 1986).

Mecanismos	Consumo do anodo (%massa)	
	Prebaked	Soderberg
Reação básica:		
$1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3/4\text{C} = \text{Al} + 3/4\text{CO}_2$	66-76	58-66
Perdas de carbono:		
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ou $2 \text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	8-15	4-5
$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	5-6	7-8
Reoxidação do Al	7-8	8-10
Reação com impurezas e perda por butts (anodo gasto)	3,5-4,5	2-3
Consumo teórico de carbono (kg C/kg Al)	0,333	0,333
Consumo real de carbono (kg C/kg Al)	0,4-0,45	0,5-0,55

A parte catódica da cuba é uma carcaça de aço revestida internamente com uma camada de material isolante e uma camada de blocos de carbono. O catodo é o eletrodo negativo. Ele é trocado após alguns anos, em geral após 5 anos. Nas células da ALUMAR, a vida útil do catodo, muitas vezes ultrapassa 7 anos.

As principais características que deve ter o catodo são as seguintes (TSUBAKI, 1983 e ZHANG, 1994):

- a) Alta condutividade elétrica;
- b) Alta resistência ao choque térmico;
- c) Baixa condutividade térmica;
- d) Bom contato elétrico com a barra coletora;
- e) Baixa porosidade;
- f) Molhabilidade pelo alumínio fundido;
- g) Alta resistência à penetração do sódio e eletrólito;
- h) Resistência à abrasão.

A redução na vida do revestimento catódico é devida, geralmente, a interação dele com o eletrólito e produtos da eletrólise, principalmente o sódio (ZHANG, 1994).

4.1.3- Alumina

O primeiro estágio na produção do alumínio é a extração da alumina da bauxita. Isto é realizado através de um processo químico denominado de “Bayer”.

A alumina tem algumas funções na indústria de alumínio, as principais são:

- a) Matéria prima para o processo Hall-Héroult;
- b) Diminuir as perdas térmicas da cuba. Mistura-se ao banho formando uma crosta sobre a parte fundida, agindo como isolante térmico;
- c) Recobrir os anodos (cubas prebaked) para prevenir a reação deles com o ar;
- d) Absorver os fluoretos emitidos pela sala de cubas.

4.1.3.1- Propriedades da Alumina

Para a alumina satisfazer as funções acima ela tem que atender algumas especificações quanto a pureza, distribuição granulométrica, ângulo de repouso, área superficial (B.E.T) , umidade (L.O.I) e densidade. Em modernas fábricas é importante assegurar que alumina alimentada tenha a menor quantidade possível da alumina alfa, mínima quantidade de alumina com tamanho de partículas menor que $40\mu\text{m}$ e a maior parte das partículas devem ter área superficial (B.E.T) acima de $50\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (GRJOTHEIM, 1988).

As impurezas contidas na alumina influenciam o processo, principalmente, da seguinte forma (GRJOTHEIM, 1982):

- a) Reagem com os componentes do eletrólito. Isto causa modificações na sua composição e suas propriedades;

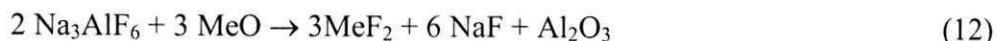
- b) Reage com o carbono do anodo e/ou catodo. Estas reações podem levar a quebra ou trincamento deles, assim como aumento da molhabilidade do carbono pelo eletrólito e reatividade;
- c) Impurezas com potencial de decomposição menor do que a alumina são reduzidas, contaminando o metal. Estas impurezas podem, inicialmente, ser insignificante devido sua pequena quantidade na alumina. Porém algumas destas impurezas são obtidas em forma de gás. Com isso em fábricas com dry scrubbing elas são novamente coletadas pela alumina e retornam para célula, aumentando o nível de impurezas. O dry scrubbing é um sistema de coleta de gases no qual promove a reação dos fluoretos com a alumina.

As principais impurezas na alumina são óxidos metálicos e não-metálicos sulfatos e sulfetos de metais alcalinos e umidade. As impurezas que merecem maior destaque, visto que são encontradas em maiores teores junto à alumina são o óxido de sódio, óxido de ferro, óxido de silício e umidade (GRJOTHEIM, 1988; BURKIN, 1987 e HOMSI, 1996).

O sódio vem da precipitação no processo Bayer. Pode-se diminuir a quantidade de sódio na alumina modificando alguns parâmetros da precipitação, tais como: temperatura, tempo e agentes nucleantes (ARCHER, 1996). Entretanto isto significa aumento dos custos. O sódio presente na alumina faz com que uma maior quantidade de fluoreto de alumínio seja adicionada para manter a composição do banho. A reação 11 mostra a formação do excesso de fluoreto de sódio proveniente da impureza. Além disso, maiores teores de Na₂O provocam aumento na temperatura do banho e diminuição da eficiência de corrente. Para cada aumento em 5°C ocorre redução de 1% na eficiência de corrente. Para cada 1000 ppm de Na₂O implica em mais de 4 kg AlF₃ / tAl ou 1MUS\$ por ano. O sódio também causa dilatação e aparecimento de fendas no catodo, oriundas de pequenas trincas, pela penetração dele nestas. As modernas fábricas de alumínio procuram manter o Na₂O por volta de 3000ppm (HOMSI, 1996 e ARCHER, 1996).



De uma forma geral, para qualquer óxido metálico, podemos escrever a seguinte reação (GRJOTHEIM, 1982):



O óxido de ferro presente na alumina depende da qualidade da bauxita e do controle da filtração após a digestão. Na década de 60 o nível de Fe_2O_3 na alumina variava muito entre os produtores, mas os valores ficavam acima de 0.025%. Atualmente os valores estão abaixo de 0.015%. Alguns conseguem produzir alumina com menos de 0.01% de Fe_2O_3 (ARCHER, 1996).

A explicação para a presença de óxido de silício na alumina é que uma parte da sílica proveniente da bauxita reage com a soda cáustica durante a digestão. Mantendo-se certas condições de temperatura, concentração e tempo de residência nos digestores, a sílica é removida do licor (aluminato de sódio) pela formação de silicato de sódio e alumínio insolúvel ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A formação deste composto implica em maior consumo de soda cáustica e perda de alumina para a lama vermelha (ARCHER, 1996 e CERA, 1983). A sílica no banho reage parcialmente com a criolita ou AlF_3 formando o composto volátil SiF_4 .

4.1.3.2- Características da Alumina Para o Tratamento de Fluoreto

Para que tenhamos uma eficiência adequada dos sistemas de tratamento dos fluoretos gerados nas cubas a qualidade da alumina também tem importância significativa, afinal é por meio da alumina que se processa a adsorção dos fluoretos.

As principais propriedades da alumina para o tratamento dos gases fluoretados: o teor de umidade (L.O.I.) e a área superficial (B.E.T.).

Quanto mais alta for a umidade presente na alumina mais alta será a evolução de fluoretos gasosos das cubas. Teste feitos em uma planta da Alcoa mostraram que um aumento de LOI na alumina de 1.7% para 2.6% resultaram em um aumento na evolução de fluoreto gasoso nas cubas da ordem de 48%.(GRJOTHEIM, 1988)

Outras duas propriedades da alumina que tem uma significância na sua adequabilidade aos sistemas de tratamentos de gases são a granulometria e a resistência ao atrito (mensurado através do índice de atrito).

A alumina com uma fração em excesso de partículas de mesh-325 pode causar perda de fluidização e de eficiência no reator. Isto pode ser detectado nos reatores de leito fluidizado através de inspeção do leito parado.

O atrito que ocorre no leito pode causar um crescimento drástico de finos, isto é se alumina não for bastante resistente para resistir ao impacto. Isto causa problemas no sistema manuseio de alumina reagida. (GRJOTHEIM, 1988)

4.1.4- Sistemas de Alimentação de Alumina

Existem várias formas de alimentar a cuba com alumina. Nas fábricas mais antigas isto é feito pela parte lateral da célula eletrolítica (side brake), através da quebra de uma crosta solidificada (GRJOTHEIM, 1986 e BURKIN, 1987). A composição química desta crosta depende do tipo de alumina usada e da temperatura de operação da célula (GRJOTHEIM, 1988). Tipicamente ela contém aproximadamente 30% de banho e o remanescente sendo alumina. A maior parte da alumina da crosta apresenta uma forma cristalográfica diferente da alumina adicionada em forma de pó. Ela sofre uma transformação de fase gama para forma alfa. Esta transformação se dá pela ação do banho e de vapores provenientes da cuba. Esta alumina alfa torna mais difícil a dissolução da crosta, além disso, a crosta precisa ser fundida e ela diminui a área de contato da alumina com o eletrólito (GRJOTHEIM, 1988).

Em células mais modernas a alumina é adicionada automaticamente, ao longo de uma linha central. Este sistema é conhecido como “break-and-feed”. Ele consiste de uma barra de aço, localizada na parte central da cuba, cuja função é quebrar a crosta enquanto a alumina é adicionada diretamente no eletrólito. A operação da barra para quebrar a crosta é feita através de ar comprimido. O intervalo de tempo em que a alimentação é realizada varia de 20 a 90 minutos (GRJOTHEIM, 1988 e 1986).

As principais desvantagens das técnicas de alimentação descritas acima são as grandes flutuações da concentração de alumina ao longo do banho e da temperatura do

eletrólito. As mudanças na temperatura são causadas pelas grandes quantidades de alumina adicionada. A dissolução da alumina é endotérmica. As dificuldades de manter a cuba dentro da faixa de controle são bem maiores do que no sistema descrito abaixo (BURKIN, 1987 e ARCHER, 1996). Além disso, no caso da alimentação lateral, geralmente existe uma distância relativamente grande entre o anodo e a parede da cuba. Isto requer uma crosta resistente para suportar seu próprio peso e atuar como isolante térmico. Entretanto ela também deve ser frágil para não dificultar a operação de quebra.

A mais recente inovação na alimentação de alumina é um sistema denominado de “point feeding”. Ele possui, ao longo da linha central da cuba, de 1 a 5 alimentadores. Estes alimentadores têm ponteiras (quebra-crosta) responsáveis em fazer pequenos furos (de 6 a 10 cm de diâmetro) na crosta. Então a alumina é adicionada nestes orifícios em um curto intervalo de tempo (de 1 a 2,5 minutos) e em pequena quantidade (de 1 a 5 quilogramas em cada ponto de alimentação). Como a frequência de alimentação é alta, os furos feitos na crosta tendem a ficar abertos, facilitando saída de gases (MENIUK, 1995; GRJOTHEIM, 1986 e WALKER, 1995).

A principal razão das modernas fábricas preferirem o “point feeding” é devido melhor dissolução de alumina. Com este sistema chega-se próximo de uma alimentação contínua, ou seja, menor tendência de formar “lama” ou efeito anódico (BURKIN, 1987; WALKER, 1995 e ARCHER, 1996). Além disso, as variações térmicas são menores.

Em geral, podemos dizer que o número de alimentadores e suas posições dependem do tamanho e design da célula. Uma outra estimativa é que existe um alimentador para cada 50kA de corrente da célula. De uma forma mais criteriosa a quantidade de alimentadores na cuba será determinada por (WALKER, 1995 e HOMSI, 1996):

- a) Melhor dissolução da alumina. A quantidade não pode ser muito grande, senão gerará “lama”, nem pode ser muito pequena para evitar efeito anódico;
- b) Menores gradientes de concentração de alumina. Evitar que algumas regiões do banho possuam maiores teores de alumina que outras;
- c) Ser capaz de eliminar o efeito anódico. Quando ocorre o efeito anódico o sistema tem que aumentar a taxa de alimentação para exterminá-lo.

A ALUMAR utiliza o sistema de “point feeding”. A alimentação é feita através de três alimentadores. O tempo entre uma adição e outra não é igual em todas as cubas. Ele é estipulado conforme o comportamento da cuba ao longo do tempo, sendo reavaliado periodicamente (semanalmente) em função de diversas variáveis de processo da cuba em questão (SILVA, 1995 e RAMOS, 1995). Entretanto, em média a frequência aproxima-se de 140 segundos. Cada alimentador adiciona cerca de 1,7kg de alumina na cuba.

A figura 4 mostra uma célula com este tipo de alimentação.

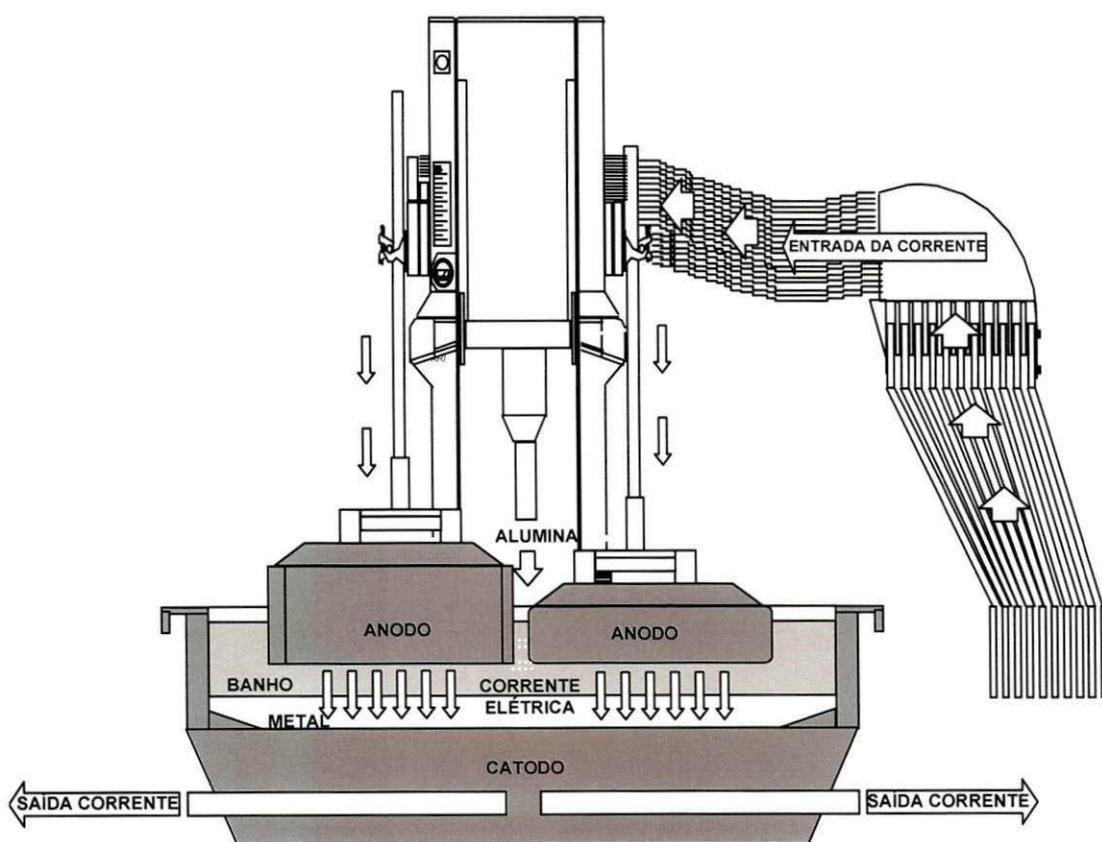


Figura 4: Célula com alimentação point feeding.

4.2- Emissões de Fluoreto no Processo de Produção de Alumínio

As emissões de fluoreto em fabrica de alumínio primário incluem material particulado e gasoso.

A tabela 4 mostra as emissões típicas de indústrias de alumínio primário sem sistemas de tratamento. (MOTTA, 1984)

Tabela 4: Emissões de fluoreto em kg F/ ton Al.

Modelo de cuba*	Fluoreto gasoso	Fluoreto particulado	Fluoreto total
Prebake	8	8	16
Soderberg	14	6	20

*(Fonte: IPAI – International Primary Aluminum Institute).

O fluoreto é normalmente amostrado pela passagem do gás das cubas através de um filtro, ou precipitador, e a conseqüente determinação do teor de fluoreto contido no filtro e no gás filtrado.

O fluoreto captado pelo filtro é denominado de fluoreto particulado, enquanto que o fluoreto não capturado é chamado de fluoreto gasoso. A soma dos dois é o fluoreto total. O fluoreto de maior percentagem no gás filtrado é o HF, mas o SiF_4 , C_2F_6 e o CF_4 podem também está presentes. A distinção entre gás e particulado de fluoreto é confusa, o fluoreto gasoso pode ser convertido em partículas após a absorção química e física no pó de alumina, ou a criolita, ou fluoreto de alumínio pode se condensar nos dutos de gás a baixa temperatura e serem confundidos com particulados. Por outro lado um particulado pode ser hidrolisado no duto de gás e ser detectado como um gás (HF). (MOTTA, 1984)

Devido à quantidade gerada os fluoretos constituem-se nas emissões que exigem maior atenção da indústria de alumínio primário.

Os fluoretos são oriundos de varias fontes de uma planta de produção de alumínio. Estão presentes no processo de pré-cozimento dos anodos, nos fornos de eletrolise, ou

cubas eletrolíticas, e uma pequena parcela também presente na etapa de solidificação do alumínio líquido. A maior parcela ocorre nas cubas. As fontes principais são os gases originados no processo eletrolítico e ainda pelo resfriamento dos anodos gastos. Em pequenas quantidades existem ainda emissões oriundas dos cadinhos de transporte de banho eletrolítico. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

A maior percentagem dos fluoretos é evoluída do banho eletrolítico das cubas. A distinção entre emissão e evolução é a seguinte: evolução é a perda total de fluoreto através do processo que se passa nas cubas. Enquanto emissão é a perda de fluoreto para o meio ambiente. (MOTTA, 1984)

A perda para o meio ambiente ocorre devido, por exemplo, ao resfriamento dos anodos gastos em áreas descobertas, ou aberturas intencionais das tampas laterais das cubas. Má cobertura dos anodos na cuba e exaustão deficiente também são fontes de perda de fluoreto.

Na fabricação de alumínio nas cubas, os fluoretos resultam da volatilização e posterior condensação de componentes do banho eletrolítico e, normalmente, apresentam-se sob forma de fluoretos tais como: criolita – Na_3AlF_6 , fluoreto de alumínio – AlF_3 , fluoreto de cálcio – CaF_2 e chiolita – $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

As evoluções de fluoreto nas cubas podem ocorrer através dos seguintes mecanismos:

1. Vaporização do banho eletrolítico
2. Arraste do banho líquido
3. Hidrolise do banho (reação com a água contida na alumina ou do ar ou reação com o hidrogênio do anodo)
4. Fluoridização direta do carbono do anodo (CF_4 , C_2F_6 , etc).
5. Desprendimento do fluoreto pouco ligado à alumina de alimentação das cubas.

O *mecanismo 1* é influenciado pela temperatura do banho, pelo ratio (NaF/AlF_3), pelo teor de alumina no banho e pela quantidade de outros aditivos (LiF , CaF_2 e MgF_2).

O *mecanismo 2* é influenciado pela tensão superficial, temperatura, teor de alumina no banho e pelo ratio.

O *mecanismo 3* ocorre devido a existência de hidrocarbonetos residuais oriundos da não vaporização durante a fase de pré-cozimento do anodo. No mecanismo 3, 0,3% de umidade no ar e 9% de água na alumina são necessários para proporcionar a hidrólise.

O *mecanismo 4* é somente ativo nos efeitos anódicos. Sabe-se que 0,4 Kg de fluoretos é produzido durante o efeito anódico.

No *mecanismo 5* a influência é dada pelo tamanho das partículas de alumina e pelo volume de ar de arraste.

4.2.1- Efeitos das Emissões de Fluoreto

As emissões de fluoretos de fábricas de alumínio primário foram caracterizadas como do tipo “welfare”, isto é, não foi verificado nenhum impacto sobre a saúde pública.

De acordo com a OSHA – Occupational Safety and Health Administrator, o limite tolerável para exposição a fluoretos para trabalhadores com jornada de 8 horas de trabalho contínuo, ou 40 horas semanais, é de 2 mg/m^3 . Nas proximidades de fábricas de alumínio primário as concentrações são aproximadamente 50 vezes inferiores ao valor acima referido. (MOTTA, 1984)

A exposição de plantas aos fluoretos contidos no ar pode resultar na acumulação e lesões nas folhas e alterações no seu desenvolvimento, cultivo e produção.

Fluoretos podem ser ingeridos pelas plantas diretamente através das folhas e do solo.

O aspecto mais importante do fluoreto no ar ambiente é o seu efeito sobre a vegetação que se torna o veículo de transferência deste poluente para os animais. Estes efeitos variam com as espécies, idade, estado nutricional, condições do tempo e de outros fatores.

A ingestão de plantas com quantidades exageradas de fluoreto produz danos à saúde de animais, em especial do gado leiteiro, que parece ser dos animais domésticos o mais sensível. A fonte de fluoretos pode ser o gasoso, absorvido pelas plantas ou o particulado que se deposita sobre as suas folhas.

Não há evidências químicas diretas quando ocorre ingestão anormal de fluoretos pelos animais.

Em muitos casos são usadas análises de rotina de grama, ou outra espécie de vegetação nas vizinhanças das fabricas de alumínio que associadas a dados meteorológicos, são bons indicadores para o controle das emissões. Também pode-se avaliar estes efeitos através das medições de teor de fluoretos no ar ambiente. (MOTTA, 1984)

4.2.2 – Técnicas de Controle de Emissões de Fluoreto

Para que se possa obter o máximo de eficiência no controle das emissões de fluoreto torna-se necessário que as instalações dos sistemas de coleta e de remoção dos contaminantes também apresentem o máximo de eficiência. Portanto estes sistemas devem merecer uma atenção toda especial com vistas à obtenção do máximo de rendimento. Quanto ao sistema de coleta que inclui a instalação de dispositivos de vedação das cubas e os dutos de exaustão, são importantes algumas considerações:

- nas cubas com anodos pré-cozidos (prebake) a selagem consiste de portas de cabeceiras removíveis e portas laterais segmentadas, permitindo uma ótima vedação da cuba;

- nas cubas que são operadas pelo centro – CWPB – as operações podem ser feitas sem a remoção das portas laterais o que resulta numa eficiência de coleta dos gases da ordem de 95%;

- já as cubas que são operadas lateralmente – SWPB – as operações são feitas com as portas laterais abertas. Com isto o máximo de eficiência de exaustão não passa de 80%. (MOTTA, 1984)

4.3- Equipamentos Para Controle das Emissões de Fluoreto

Como mencionado anteriormente a emissões de fluoretos no ambiente devem controladas em uma fabrica de produção de alumínio primário. Para isto existem os sistemas de controle que incluem equipamentos para captação e tratamento dos gases fluoretados. Alguns dos sistemas mais usuais são:

4.3.1 – Sistema de Lavagem a Seco por Leito Fluidizado

Este sistema emprega um leito fluidizado de alumina para absorver quimicamente o HF proveniente da cuba, seguido por um filtro coletor de pó. A alumina é alimentada continuamente ou em bateladas (ciclos) ao leito do reator em quantidades necessárias para suprir o consumo de alumina das cubas. Virtualmente todo o gás e particulados são apanhados no leito fluidizado. As partículas fugitivas são retidas nos elementos filtrantes (manga) do coletor de pó montado sobre o reator. As mangas são limpas intermitentemente e a alumina desprendida retorna ao leito do reator.

Este sistema é capaz de alcançar eficiências de remoção da ordem 99% no tratamento de fluoretos gasoso e particulado em fabricas com cubas do tipo prebake. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

4.3.2 – Sistema de Lavagem a Seco Com Alumina Injetada

Este sistema assemelha-se ao de leito fluidizado. Neste sistema, porém, a alumina ao invés de formar o leito é injetada diretamente no fluxo de gás, permitindo que a reação ocorra, em segundos. A eficiência de remoção é praticamente a mesma obtida pelo sistema de leito fluidizado. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

Neste sistema, bem como os sistemas de leito fluidizado, existe uma desvantagem para o processo de produção de alumínio no que diz respeito à retenção de impurezas na

alumina que é descarregada dos reatores e que irá alimentar as cubas. Estas impurezas (Fe, V, Ni, Cu, Pb, etc...) são arrastadas pelo gás capturado das cubas e ficam depositadas (parte delas) na alumina que reagiu com o gás no reator. Com isto elas retornam para o processo de eletrólise e provocam contaminação do alumínio em produção (GRJOTHEIM, 1988). Um exemplo é o incremento de Fe_2O_3 na alumina reagida (pós reator), que é da ordem 40 ppm (parte por milhão).

4.3.3 – Torres de Lavagem

O termo torre de lavagem é aplicado a sistemas de lavagem gases onde o gás passa através de um invólucro em velocidade relativamente baixa e é contatado por água, ou solução alcalina pulverizada a partir de cabeçotes, normalmente em contra corrente ao gás.

Comparadas com outros tipos de depuradores de gás úmido, as torres apresentam eficiência de remoção relativamente baixa para finos particulados. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

A principal desvantagem destes sistemas são as grandes quantidades de água necessária para operação deles. Com a importância dada nos dias atuais ao uso racional da água estes sistemas tendem a deixar de serem utilizados. Além disto, o consumo de energia elétrica na operação destes sistemas é muito alto se comparado com o sistema de alumina injetada. (GRJOTHEIM, 1988)

4.3.4 – Precipitadores Eletrostáticos

O precipitador eletrostático é formado por uma câmara relativamente larga na qual os gases passam a uma velocidade baixa, em torno de 0,9 a 1,5 m/seg. Em sua forma usual fios de alta voltagem são suspensos através do fluxo de ar e placas coletoras aterradas formam passagens paralelas para o ar. O campo ionizante ao redor dos fios ioniza parte do fluxo de gás e concede carga elétrica para a maior parte das partículas, algumas positivas, mas a maioria negativa. As partículas carregadas positivamente migram em direção aos arames de descarga e as carregadas negativamente migram para as placas coletoras.

Existem duas categorias de precipitadores eletrostáticos os precipitadores secos, onde os particulados coletados são retirados das placas e dos fios por batidas mecânicas para serem reunidos em uma tremonha, porém sem coleta de fluoretos gasosos, e os úmidos onde as placas e os fios são lavados com água, sendo os particulados removidos como uma lama.

Precipitadores úmidos exigem tratamentos dos efluentes líquidos gerados e sua aplicação só se justifica a partir de elevada escala de produção de alumínio. A eficiência destes equipamentos depende da tecnologia de produção adotada e da combinação de sistemas de tratamento. (GRJOTHEIM, 1988 e MOTTA, 1984)

Nas modernas fábricas de alumínio que tem sido projetada recentemente o sistema que mais tem sido adotado é o de alumina injetada. O principal motivo é o menor consumo de energia elétrica quando comparado com outros sistemas de tratamento de fluoretos.

A alumina com uma fração em excesso de partículas de mesh-325 pode causar perda de fluidização e de eficiência no reator. Isto pode ser detectado nos reatores de leito fluidizado através de inspeção do leito parado.

O atrito que ocorre no leito pode causar um crescimento drástico de finos, isto é se alumina não for bastante resistente para resistir ao impacto. Isto causa problemas no sistema manuseio de alumina reagida. (GRJOTHEIM, 1988)

4.4- Reatores de Leito Fluidizado

O reator é um equipamento onde as reações químicas ocorrem de forma rápida, eficiente e segura. Por isso no projeto do reator, são indispensáveis as informações referentes às substâncias reagentes, suas fases, temperaturas e pressões de operação.

Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados, de maneira geral, em dois tipos: reatores de leito fluidizado borbulhante e reatores de leito fluidizado circulante (ou rápido).

Os primeiros trabalham com velocidades moderadas de fluidização e maiores tamanhos de partículas, mas apresentam baixo tempo de residência das partículas, limitando suas performances, no que diz respeito à liberação de potência por unidade de área do leito. Já os reatores de leito fluidizado circulante trabalham com as velocidades

mais altas e maiores taxas de recirculação de particulado. Isto aumenta muito o tempo de residência das partículas no reator, permitindo uma alta eficiência e taxa de liberação de energia por unidade de área nestes leitos. Contudo, normalmente os reatores de leito circulante só trabalham com particulados de baixa granulometria. (HOWARD, 1989)

Existe uma grande variedade de reatores de leito borbulhante e de leito circulante, mas de maneira geral eles podem ser representados na forma esquemática mostrada na figura 5.

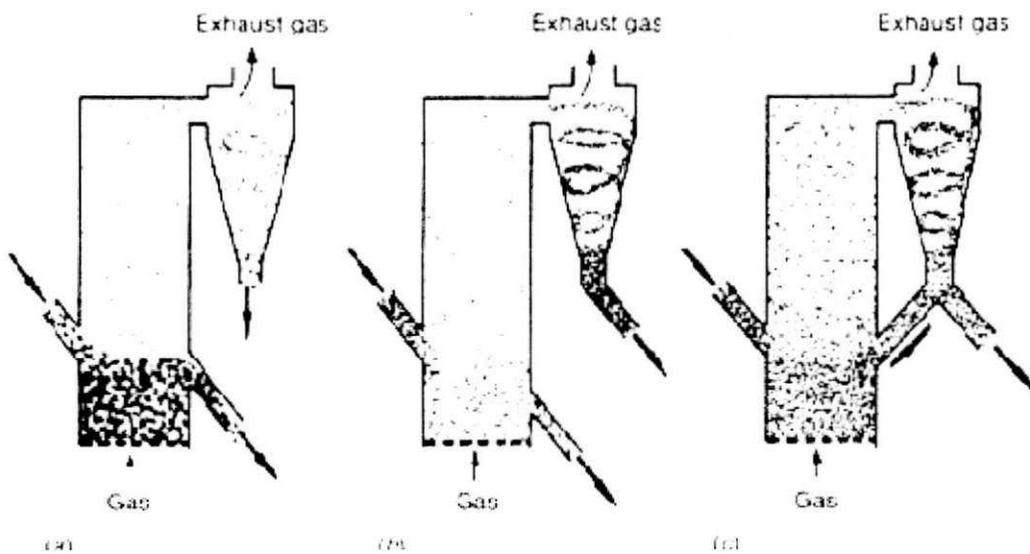


Figura 5: Desenho esquemático de leitos: (a) e (b) borbulhante; (c) circulante.

A fluidização de um leito depende do fluido de trabalho (gás ou líquido), de sua velocidade e do tamanho e forma das partículas. A seguir, definem-se alguns conceitos referentes à fluidização de sistemas gás-sólido, pois são os mais largamente empregados em reatores de leito fluidizado. (GELDART, 1973)

4.4.1- Velocidade Mínima de Fluidização

A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) corresponde a um ponto onde sempre se tem uma situação homogênea do leito sem a presença de bolhas. (DAVIDSON, 1985)

Uma forma empírica de se determinar a velocidade mínima de fluidização é dada pelo gráfico da perda de carga no leito em função da velocidade do gás, como visto na figura 6. Nesta figura também se vê a mudança do padrão de leito com o aumento da velocidade.

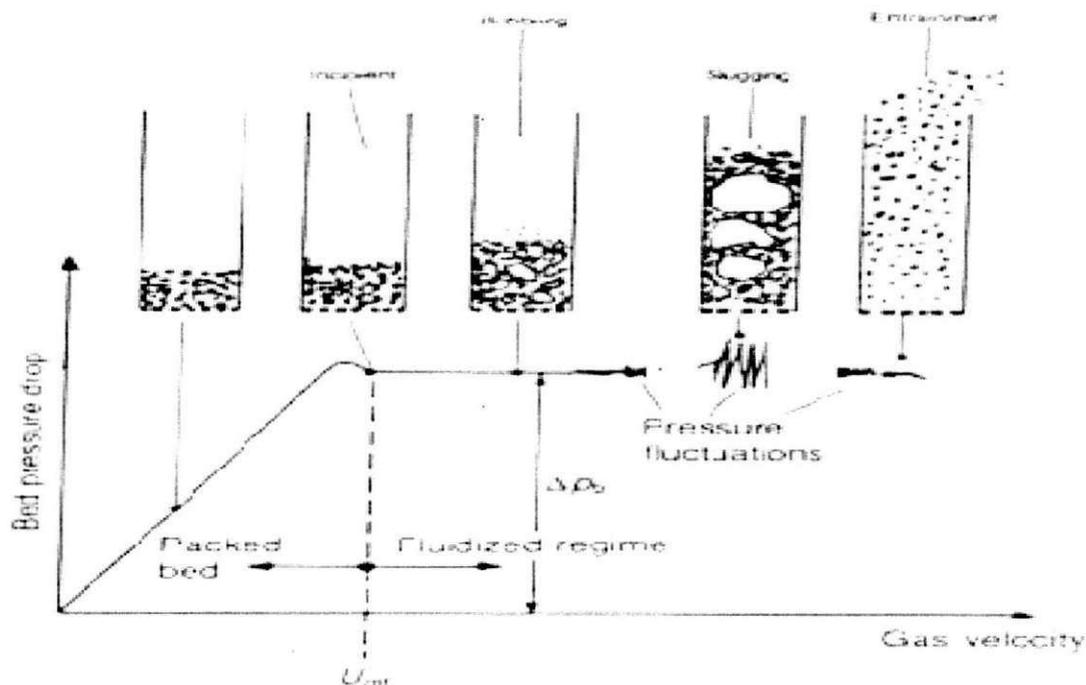


Figura 6: Determinação da velocidade mínima de fluidização e padrões de leito em função da velocidade do gás: da esquerda para a direita; leito fixo, incipiente, borbulhante, pistonado e transporte pneumático. (HOWARD, 1989)

Para o padrão de leito fixo, a perda de carga aumenta linearmente com a velocidade do gás até um ponto de máximo. Aumentando-se ainda mais a velocidade do gás, nota-se uma pequena queda na perda de carga do leito que logo se estabiliza num valor que permanece constante.

A velocidade em que se verifica o início do trecho de perda de carga constante é a velocidade mínima de fluidização. Neste ponto tem-se um leito borbulhante incipiente, e com o aumento da velocidade do gás, aumenta-se a frequência e o tamanho das bolhas chegando-se a um padrão de leito borbulhante.

Se a velocidade do gás aumenta ainda mais, o leito pode assumir, dependendo de seu diâmetro, o padrão pistonado que causa instabilidade na perda de carga no leito.

Com velocidades ainda maiores, o gás tende a elutriar todo o particulado do reator, que deve agora ser continuamente alimentado para manter a existência do leito. Este é o leito rápido ou circulante caracterizado pela formação de aglomerados e forte refluxo interno de sólidos.

Aumentos posteriores de velocidade levam-no ao estado de transporte pneumático, onde deixa de haver refluxo e o sólido se distribui de maneira mais ou menos uniforme no meio gasoso. (DAVIDSON, 1985)

O gráfico apresentado na figura 6 é apenas ilustrativo e sua forma pode variar dependendo do tipo e tamanho de partículas que formam o leito. (PÉCORRA, 1994)

O valor da perda de carga (DP_b), no leito de bolhas, é definido pela seguinte equação:

$$DP_b = M g (\rho_p - \rho_g) / (\rho_p A) \quad (13)$$

onde:

M é a massa das partículas, em kg;

g é a aceleração da gravidade, m/s²;

ρ_p é a densidade das partículas, em kg/m³;

ρ_g é a densidade do gás, em kg/m³;

A é a área da seção transversal do leito, em m².

Em leitos onde a pressão estática do gás não é alta, pode-se desprezar a densidade do gás de fluidização. A equação (1) é simplificada tornando-se:

$$DP_b = M g / A \quad (14)$$

4.4.2- Forma e Tamanho de Partículas

Nos processos industriais, raramente se encontra partículas perfeitamente esféricas. Em termos de reatores de leito fluidizado, normalmente se utiliza partículas de formas irregulares numa faixa de tamanhos que, se não for bem determinada, pode causar problemas na interpretação e análise dos padrões de leito. Por isso é importante que se saiba

caracterizar a forma, a distribuição granulométrica e o tamanho médio resultante das partículas que formam um leito.

Uma partícula não esférica pode ter sua forma quantificada através da definição de uma “esfericidade” (φ) de uma partícula, definida como:

$$\varphi = \frac{\text{Área da superfície de uma esfera de mesmo volume da partícula}}{\text{Área da superfície da partícula}} \quad (15)$$

O volume (V_p) de uma partícula não esférica é definido por:

$$V_p = \pi(d_p)^3 / 6 \quad (16)$$

Onde, d_p é o diâmetro de uma esfera que tem o mesmo volume da partícula.

A área superficial por unidade de volume de uma esfera é dada por:

$$S_v = a_p / V_p \quad (17)$$

Onde, a_p é a área superficial da partícula.

Portanto, a esfericidade pode ser dada por:

$$\varphi = 6 / (d_p S_v) \quad (18)$$

Na prática, os valores de d_p e S_v são muito difíceis de serem medidos e requerem equipamentos só disponíveis em laboratórios especializados. Contudo, muitos valores de φ para diferentes partículas podem ser facilmente encontrados na literatura.

Na tabela 5 encontra-se alguns valores de esfericidade de partículas usuais

(HOWARD, 1989). A variação dos valores de ϕ é devido a grande variedade de formas geradas pela natureza ou pela britagem dos materiais de que se originam as partículas.

Tabela 5: Esfericidades de partículas usuais. (HOWARD, 1989)

<i>Partícula</i>	<i>Esfericidade</i> ϕ
Areia	0,92 a 0,98
Carvão (britado)	0,8 a 0,9
Flocos de mica	0,28
Alumina	0,3 a 0,8
Catalizadores	0,4 a 0,9
Calcário	0,5 a 0,9

Nos processos industriais, os equipamentos devem operar com uma faixa de esfericidade e tamanho de partículas compatíveis com as faixas recomendadas no projeto. Tratando-se de reatores de leito fluidizado ou fixo, tem-se uma mistura de partículas com diferentes tamanhos.

Um diâmetro médio (d_m) de partícula é definido para superar-se a dificuldade de caracterização dimensional do material:

$$d_m = (\sum x_i / d_i)^{-1} \quad (19)$$

Onde, d_i é o diâmetro de passagem da peneira i e x_i é a fração mássica da amostra definida por:

$$x_i = m_i / m \quad (20)$$

Onde, m é a massa da amostra e m_i é a massa retida na peneira i , conforme o esquema representado na figura 7.

Um método usual para se determinar o tamanho de uma amostra de partículas é fazê-las passar por peneiras de tamanhos padronizados e medir a massa de partículas retidas em cada peneira. Em seguida, determinam-se as frações mássicas em cada peneira para se calcular o diâmetro médio da amostra. Se a faixa de tamanho de partícula é grande, significa que as partículas mais finas podem se ajustar nos espaços entre as partículas maiores, diminuindo assim os vazios do leito.

Deve-se observar que a equação (20) só é válida para amostras de partículas que tem distribuição aproximadamente normal. Caso a distribuição da amostra seja multimodal, o diâmetro médio deixa de ter significado e um leito de partículas com esta distribuição tenderia a segregar ou ter uma mistura não uniforme na fluidização.

A distribuição granulométrica do particulado também apresenta um efeito importante no coeficiente de transferência de calor no leito: quanto mais estreita a distribuição granulométrica, maior o coeficiente de transferência de calor. (PAGLIUSO, 1994)

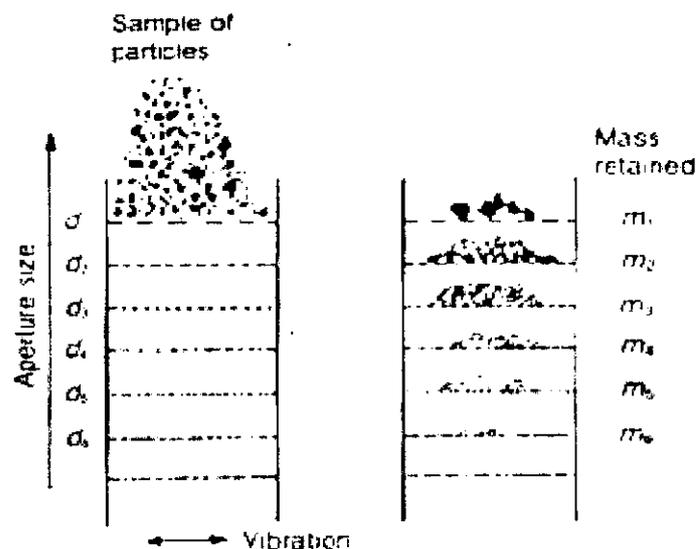


Figura 7: Esquema do uso de peneiras padronizadas para a determinação do diâmetro médio das partículas. (HOWARD, 1989)

Um outro conceito importante é o da faixa de tamanho das partículas. Ele está relacionado com a quantidade de vazios de um leito fixo, e é definido em termos estatísticos, desde que a distribuição das partículas (figura 8) não seja multimodal, mas tenha uma forma aproximada de uma curva normal. Esta definição é importante porque nos indica o percentual de tamanho de partículas que se encontra em uma dada amostra.

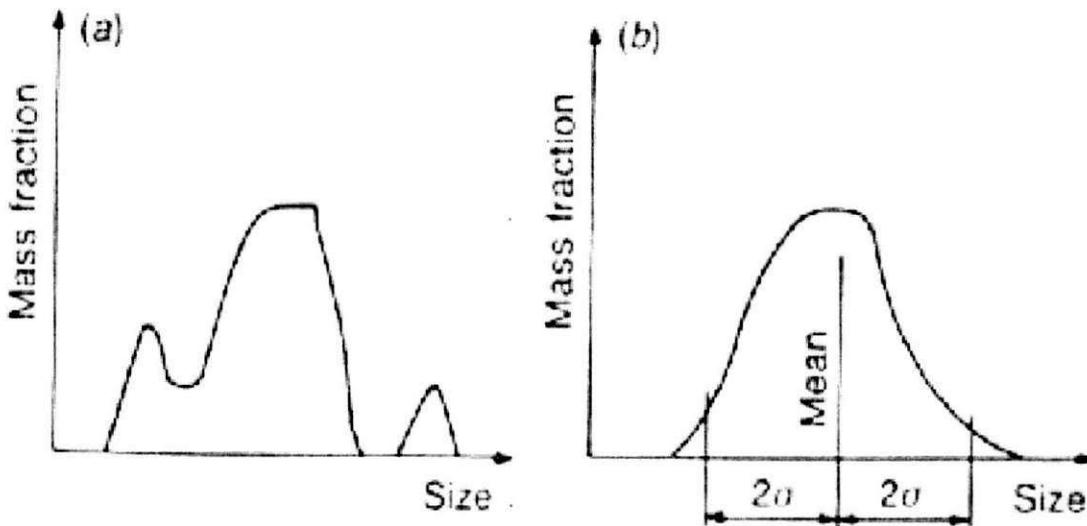


Figura 8: Distribuição multimodal (a) e normal (b) dos tamanhos de uma amostra de partículas. (HOWARD, 1989)

Um percentual comumente usado na prática é aquele em que 68% da massa da amostra contém partículas com diâmetros variando de $d_m (1-R)$ a $d_m (1+R)$, onde R é a faixa de tamanho relativo definido por:

$$R = (d_{0,84} - d_{0,16}) / (2 d_m) \quad (21)$$

Onde, $d_{0,84}$ e $d_{0,16}$ são os tamanhos de partículas abaixo dos quais permanecem 84% e 16%, respectivamente, da massa da amostra. (HOWARD, 1989)

4.4.3- Área Superficial

A área de uma simples partícula não esférica é definida como:

$$a_i = \pi d_i^2 / \varphi \quad (22)$$

Para um leito formado por n partículas similares, a área superficial total das partículas é dada por:

$$A_s = (1 / \varphi) \Sigma (n_i \pi d_i^2) \quad (23)$$

ou

$$A_s = 6V_s / (d_m \varphi) \Sigma (n_i \pi d_i^2) \quad (24)$$

Onde, V_s é o volume de sólido das partículas.

4.4.4- Fração de Vazios no Leito

A fração de vazios no leito (ε) representa os espaços vazios existentes entre as partículas sólidas que formam o leito. Este parâmetro depende do tipo e faixa de tamanho de partículas e do modo como elas estão arranjadas no leito. (HOWARD, 1989)

A forma mais segura de se determinar a fração de vazios é através de experimentos, juntamente com a seguinte definição de (ε):

$$\varepsilon = \frac{\text{volume do leito} - \text{volume dos sólidos}}{\text{volume do leito}} \quad (25)$$

O volume do leito é dado por:

$$V_L = Ah_L \quad (26)$$

Onde, h_L é a altura do leito e A é a seção transversal do leito, os quais, juntamente com a massa das partículas (m_p) são facilmente mensuráveis.

Assim, a densidade do leito (ρ_L) é calculada por:

$$\rho_L = m_p / V_L \quad (27)$$

A densidade dos sólidos (ρ_p) é uma propriedade do material que, juntamente com a massa das partículas, permite-nos determinar o volume dos sólidos (V_s). Este equivale ao volume que as partículas ocupariam se não existisse nenhum espaço vazio entre elas. (HOWARD, 1989)

Assim, a equação (25) toma outra forma quando é definida em termos da densidade do leito e das partículas:

$$\varepsilon = 1 - \rho_L / \rho_p \quad (28)$$

4.4.5- Grupos de Partículas

Em um reator existe naturalmente uma grande quantidade de partículas, mas nem todas elas podem ser fluidizadas de forma eficiente. Portanto, dependendo da densidade e do tamanho médio das partículas, o leito tende a apresentar diferentes padrões.

Baseado em observações visuais de padrões de leito em condições ambientais, caracterizou as partículas pelas suas diferenças de densidade e tamanho médio, classificando-as em quatro grupos com as seguintes características: (GELDART, 1973)

Grupo A:

- fácil fluidização;
- tamanho médio de 20 a 100 μm ;
- densidade menor que 1400 kg/m^3 ;
- expansão considerável do leito com velocidades acima da mínima de fluidização;
- formação de bolhas quando a velocidade do gás é maior que três vezes a velocidade mínima de fluidização;
- exemplo típico: “cracking catalyst”.

Grupo B:

- fácil fluidização;
- tamanho médio de 40 a 500 μm ;
- densidade na faixa de 1400 a 4000 kg/m^3 ;
- pequena expansão do leito com velocidades acima da mínima de fluidização;
- formação de bolhas assim que o gás atinge a velocidade mínima de fluidização;
- exemplo típico: areia.

Grupo C:

- extremamente difícil de fluidizar: possuem muita umidade ou são materiais viscosos.
- tamanho médio menor que 30 μm ;
- densidade baixa;
- o gás abre canais no leito, impedindo-o de fluidizar: as forças eletrostáticas ou viscosas têm uma influência tão forte nas partículas que a força do gás não consegue separá-las;
- exemplo típico: areia fina molhada.

Grupo D

- tamanho médio maior que 600 μm ;
- densidade maior que 4000 kg/m^3 ;
- requer velocidades de fluidização bem maiores que as dos outros grupos;
- forma bolhas de maior tamanho que as dos grupos A e B;

- a velocidade do gás através dos vazios excede a velocidade de bolhas no leito;
- exemplo típico: material metálico.

4.5- O Sistema de Coleta e Tratamento de Gases da Alumar

As cubas da Alumar são do tipo prebake com um total de 24 anodos por cuba. Existe um total de 710 cubas distribuídas em três linhas.

A linha 1 com um total de 204 cubas é a mais antiga (1984). A linha 2 tem total de 250 cubas e sua operação foi iniciada em 1987. A linha 3 foi construída em duas etapas. A primeira etapa entrou em operação em 1990 com um total de 156 cubas. Posteriormente (2005) foram construídas mais 100 cubas nesta linha, e atualmente a linha 3 tem 256 cubas sendo a maior da Alumar.

A Alumar tem operando um total de 66 reatores A-398 para captura e tratamento dos gases gerados nas 710 cubas. A distribuição destes reatores é dada em bancos de reatores e a quantidade de reatores por banco é proporcional à quantidade de cubas por linha.

A relação cubas x reator pode ser observada na tabela 6, onde tem-se uma relação de 11 cubas eletrolíticas para cada reator A-398:

Tabela 6: Relação cubas x reator em operação na Alumar.

	Linha 1	Linha 2	Linha 3
Cubas	204	250	256
Reatores	18	22	26
Relação cubas/reator	11	11	10

Os bancos de reatores são independentes, isto é, operam exclusivamente para as cubas da respectiva linha.

As cubas são dotadas de dutos de captação de gás. Estes dutos quando saem da cuba agrupam-se em uma rede de dutos externos as salas de cubas que conduzirão os gases ate os reatores.

Nos reatores existem exaustores que fazem à sucção dos gases através das redes de dutos que se originam nas cubas. Estes exaustores são providos de válvulas ou dumper de controle de vazão. É por intermédio deste dumper que ajustamos a vazão do reator de modo que o mesmo opere com uma vazão média 85.000 m³/h. Este nível de vazão no reator vai proporcionar uma vazão nas cubas de aproximadamente 7.500 m³/h. O controle da vazão na cuba é fundamental para garantirmos o nível de emissão para o ambiente dos gases gerados nas cubas dentro dos limites legais estabelecidos na licença de operação da Alumar.

4.6- O Reator A-398

O reator A-398 é uma patente da Alcoa Corp. desenvolvida na década de 1960. Trata-se de um sistema eficiente na captura e tratamento de fluoreto gasoso e particulado das cubas eletrolíticas. A eficiência deste sistema fica entre 98 e 99% para fluoreto gasoso.

O princípio de funcionamento é relativamente simples. Os gases das cubas são capturados através de dutos pela ação dos exaustores dos reatores. Nos reatores estes gases passam pelas placas de leito, ou drible plates. Estas placas suportam o leito quando o exaustor está desligado e, quando está ligado, o gás passa através dos orifícios da placa ficando a alumina responsável por criar um leito de absorção. Neste ponto os gases das cubas estão em contato íntimo com as partículas de alumina que absorvem o fluoreto gasoso. O particulado contido no gás da cuba é aprisionado no leito fluidizado, e ou fica retido pelas mangas coletoras de pó localizadas na parte superior do reator.

4.6.1- Secções do Reator A-398

O reator é composto de setores conforme descrição a seguir:

- **Compartimento do Plenum:** é a região por onde entra o gás no reator. Ela é composta basicamente de chapas de aço defletoras que tem a função de fazer uma distribuição uniforme do gás no interior do reator. Isto se faz necessário devido o designer do equipamento que concentra o fluxo de gás na entrada do reator pelo centro do plenum.

- **Compartimento do Leito:** é neste compartimento que ocorre a reação de adsorção do gás na alumina. Consiste de uma câmara de perfil retangular cuja base é formada por chapas de aço perfuradas (furos de 10 mm). Sobre estas placas é depositada a alumina e as mesmas são perfuradas exatamente para poder dar passagem ao gás.
- **Compartimento de filtração:** também chamado de casa de mangas, é nesta câmara que estão instalados os elementos filtrantes (ou mangas filtrantes) que são responsáveis pela retenção das partículas mais finas da alumina que são arrastadas do leito pelo gás. Estas mangas têm a função de evitar que estas partículas finas sejam lançadas ao meio ambiente.

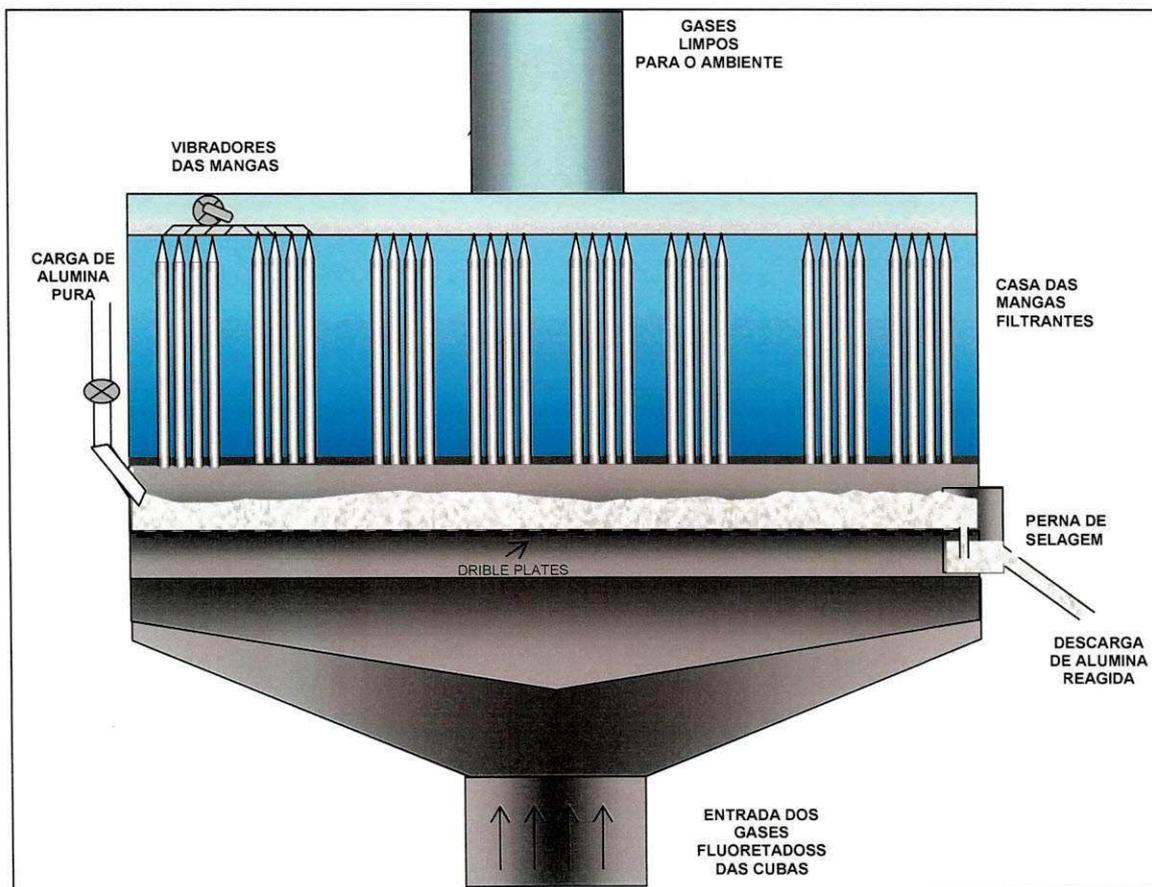


Figura 9: Representação esquemática do reator A-398

4.6.2- Controles Operacionais do Reator A-398

A alumina que entra no reator é alimentada por intermédio de válvulas tipo rotativa ou por tubulações fluidizadas com ar comprimido que são também conhecidas por válvula tipo “Z” devido a sua geometria ser igual à letra Z. A velocidade de rotação da válvula rotativa ou a pressão de ar utilizada na válvula Z devem ser tal que atenda a demanda do reator. (MOTTA, 1984)

A secção do leito do reator tem uma inclinação de 3% o que permite o escoamento da alumina através do mesmo até a perna de selagem e daí até o sistema de transporte pneumático que conduzirá a alumina fluoretada até o tanque de estocagem.

A operação do leito é mantida pela diferença de pressão entre a camada inferior por onde entram os gases e a camada superior do leito do reator. A diferença mínima é de 0”CA (polegadas de coluna d’água) e a máxima de 20”CA. Esta queda de pressão no leito é chamada de “bed drop”. A altura de trabalho do leito é determinada pelo tubo da perna de selagem que recebe a alumina fluidizada e fica em torno de 20 cm podendo flutuar entre 18 e 23 cm sem comprometimento do bom funcionamento do reator. (MOTTA, 1984)

Na secção das mangas filtrantes o pó acumula-se na parte interna das mangas, havendo necessidade de limpá-las periodicamente, senão devido à obstrução dos poros do tecido que compõem as mangas, não haverá um perfeito escoamento dos gases tratados para a atmosfera.

A limpeza destas mangas é feita através de vibradores mecânicos acoplados a motores elétricos. Cada reator possui quatro vibradores e cada vibrador é responsável pela limpeza de um grupo de 144 mangas. (MOTTA, 1984)

O ciclo de limpeza do reator é controlado por um temporizador. A cada 5 horas os vibradores são acionados e iniciasse o ciclo de vibração das mangas. A vibração tem duração de 30 segundos.

As mangas filtrantes não podem ter os seus poros obstruídos, pois isto implica na perda de permeabilidade do tecido e com conseqüente aumento da resistência a passagem do gás tratado pelas mangas. Assim, para que isto não venha a acontecer é feito o acompanhamento via transmissores de pressão da perda de carga (pressão) nas mangas. Esta perda de pressão é resultante da pressão antes e após as mangas. Ela teve ficar entre 3

e 10"CA. O sistema de controle do reator (PLC) monitora este sinal e garante que se a pressão ultrapassar este valor, o sistema de vibração das mangas entre em operação.

4.6.2.1- Válvula de Alimentação do Reator

Conforme já mencionado o reator é alimentado por uma válvula rotativa, ou válvula tipo Z. Este alimentador é intertravado, isto é, somente atua se o exaustor do estiver em operação também. Ou seja, o primeiro só atua se o segundo estiver em operação.

Um detector de rotações monitora a operação do eixo da válvula rotativa e, caso este não detecte nenhum sinal movimento, um alarme soará na sala de controle informando o operador. Para os reatores que operam com válvula Z existe um sistema que garante a mesma informação à operação.

O regime de trabalho do alimentador é de 5 minutos, operando por 10 minutos desligado. Enquanto a válvula estiver parada o controle de velocidade da válvula é automaticamente suprimido do programa de controle do reator, para se evitar que o alarme atue.

4.6.2.2- Controle da Pressão Diferencial do Leito

A operação do reator irá depender da queda de pressão no leito de alumina (bed drop). Um transmissor de pressão diferencial (PDT) com tomadas de pressão antes e depois do leito de alumina mede a pressão diferencial e envia um sinal de 4 a 20 mA para um indicador de pressão diferencial situado no PLC.

As seguintes condições de alarme e controle são estabelecidas:

- Leito Alto (acima de 23 cm):

Ação: Desliga o alimentador para cortar a alimentação de alumina e religa o mesmo quando o leito atingir 21 cm.

- Leito Baixo (abaixo de 18 cm):

Ações: 1. Aciona a válvula solenóide de controle de entrada de ar de fluidização para a perna de selagem do reator, cortando assim a

descarga de alumina do reator.

2. Aciona o alimentador de modo a permitir a entrada de alumina para o leito. A primeira condição é restabelecida quando o leito atingir 20 cm. A segunda condição é abortada quando o leito atingir 21 cm.

4.6.2.3- Exaustores

O controle e comando dos exaustores são feito a partir do painel de controle localizado junto ao motor do reator. A partir do sistema supervisor de operação localizado na sala de controle o operador tem as seguintes indicações: dumper aberto ou fechado, amperagem do motor elétrico. Uma parada do exaustor, intencional ou devido mal funcionamento, acarretará a seguinte seqüência de eventos:

- a) Alarme sonoro ativo na sala de controle operacional.
- b) Fechamento automático (se já não estiver fechado) do dumper que permite a entrada de gás no reator.

4.6.2.4- Ciclo de Limpeza das Mangas

A queda de pressão nas mangas é monitorada por um transmissor de pressão diferencial (PDT) com tomada de pressão no plenum e na atmosfera. Tal transmissor envia sinal de 4 a 20 mA para um indicador de pressão diferencial similar ao que foi descrito no item “controle da pressão diferencial do leito”. A medida desta pressão diferencial indica ao operador o estado em que se encontram as mangas do reator. Uma alta pressão pode indicar entre outras coisas que a manga está suja ou em fim de vida útil, enquanto que uma pressão baixa indica que podem existir mangas furadas ou novas.

O sistema de limpeza das mangas já foi descrito anteriormente. A tabela 7 sumariza os eventos dentro do ciclo de limpezas das mangas de um reator:

Tabela 7: Ciclo de limpeza das mangas do reator

PASSO	TEMPO	EVENTO	FUNÇÃO
1		Fecha o dumper de fluxo de gás	Inibe o controle do leito. Energiza o dumper para fechar. Inicia o temporizador.
2	30 seg.	Espera	Dumper fechado. Inibe o controle do leito. Temporizador em serviço
3	30 seg.	Vibração	Energiza motores dos vibradores. Dumper fechado. Inibe controle do leito. Temporizador em serviço
4	60 seg.	Assentamento do pó no leito	Inibe controle do leito. Dumper fechado
5		Abre o dumper de fluxo de gás	Rearma temporizador do alarme. Inibe o controle do leito. Energiza dumper para abrir

Após conclusão do ciclo de limpeza cada reator permanece ainda 30 minutos com o controle do leito inibido para que o mesmo retorne as condições normais de pressão. Isto ocorre devido o aumento da pressão antes do leito que é impactado pelo aumento da camada de alumina no leito após o desprendimento do pó retido nas mangas.

4.6.2.5- Temperatura da Perna de Selagem do Reator

Desde que o tempo de parada do leito, ou leito estático, é uma variável de grande importância, usa-se um sistema de medição da temperatura da alumina na perna de selagem para detectar qualquer anormalidade no fluxo de alumina no leito.

Um termostato tipo bulbo ajustável de 90 a 140 °C montado na perna de selagem do reator envia um sinal ao PLC, caso a temperatura caia abaixo do valor pré-ajustado. Após um tempo programado no PLC soará um alarme na sala de controle operacional.

4.6.2.6- Detecção de Problemas no Reator

Um problema que ocorre nos reatores são as chamadas “áreas mortas”. É chamada área morta, qualquer região do leito que não está em processo de fluidização. As áreas mortas são regiões que se não eliminadas ficam estagnadas provocando a saturação da alumina. A seguir seguem as principais causas de área morta e a solução para removê-las.

Tabela 8: Causas prováveis de área morta (MOTTA, 1984)

CAUSA PROVAVEL	SOLUÇÃO
Obstrução dos furos das drible plates	Remoção das drible plates para limpeza
Excesso de alumina no plenum	Limpeza do plenum
Acumulo de alumina nas drible plates	Limpeza das drible plates
Alimentação excessiva de alumina	Reduzir alimentação, regulando o ciclo de alimentação.
Problemas com o sistema de descarga de alumina	Regulagem da fluidização da perna de selagem e dos transportadores pneumáticos

Deve-se procura não deixar que a área morta atinja grandes proporções, o que resultará em parada do reator para sua remoção. Quando ocorrer deve-se interromper o fluxo de alumina, cortando-se a alimentação e a descarga. Geralmente uma área morta é acompanhada de um aumento brusco de pressão do leito e logo depois uma queda do mesmo, isto porque, durante a formação há grande aumento na resistência a passagem dos gases, seguindo uma baixa pressão, causada pela descarga do leito que estiver adiante a área morta. (MOTTA, 1984)

Outro problema que pode acontecer é alta pressão diferencial do leito. A seguir (tabela 9 - 12) seguem as principais causas de solução para este problema.

Tabela 9: Causas prováveis de alta pressão de leito (MOTTA, 1984)

CAUSA PROVAVEL	SOLUÇÃO
Obstrução das chicanas	Remoção da área morta
Alimentação de alumina acima do normal	Diminuição da alimentação

Baixa pressão diferencial do leito.

Tabela 10: Causas prováveis de baixa pressão de leito (MOTTA, 1984)

CAUSA PROVAVEL	SOLUÇÃO
Alimentação de alumina baixa	Aumento da alimentação

Alta pressão diferencial das mangas.

Tabela 11: Causas prováveis de alta pressão nas mangas (MOTTA, 1984)

CAUSA PROVAVEL	SOLUÇÃO
Funcionamento indevido do ciclo de limpeza	Verificar seqüência de temporização no PLC
Ajuste indevido nos temporizadores	Rearme dos temporizadores
Dumper fechado indevidamente	Verificar chaves de limites de fim de curso do dumper
Mecanismo do vibrador com mau funcionamento	Verificar o mecanismo do vibrador
Transmissor de pressão funcionando indevidamente	Verificar o sensor e sinais do transmissor

Baixa pressão diferencial das mangas.

Tabela 12: Causas prováveis de baixa pressão nas mangas (MOTTA, 1984)

CAUSA PROVAVEL	SOLUÇÃO
Limpeza das mangas muito freqüente	Ajustar tempo de limpeza das mangas
Transmissor de pressão funcionando indevidamente	Verificar o sensor e sinais do transmissor

Nota: a instalação de mangas novas também pode causar a baixa pressão. Neste caso isto não pode ser considerado um problema.

5- Procedimento Metodológico

5.1- Planejamento de Experimento

Um Planejamento de Experimentos é normalmente expresso por matrizes experimentais de variáveis múltiplas, que quando estruturadas de forma adequada nos fornecem o máximo de informações com um custo mínimo. (MONTORO, 1998)

A finalidade principal de um Planejamento Estatístico de Experimentos estruturado é determinar o curso da ação, sendo que este é o fruto das condições obtidas do experimento.

Todo planejamento experimental é baseado em um método científico, por isso ele é construído baseando-se nas observações experimentais, sendo que estas, quando controladas, nos levam à otimização do processo, fornecendo informações simultâneas das variáveis envolvidas.

5.1.1- Experimento Fatorial

Para o presente estudo foi realizado um experimento fatorial, que é uma categoria especial de experimentos, muito úteis nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando existem muitos fatores a serem investigados. Essa ferramenta estatística permite trabalhar com um menor número de combinações de tratamentos. A notação para este tipo de experimento é a seguinte:

2^k , onde temos k fatores com 2 níveis cada um.

Modelo:

$$X_{ijk} = m + A_i + B_j + (AB)_{ij} + Z_k(ij)$$

Considerações para experimentos fatoriais 2^k

- Todos os fatores são fixos, isto é, as conclusões obtidas no experimento só valerão para os níveis avaliados, não se pode estender a outros níveis não testados;
- Existe aleatorização plena (em cada réplica);
- Normalidade, isto é, os resultados da variável resposta devem obedecer a uma distribuição normal.

5.1.2- Codificação

Os níveis dos fatores podem ser codificados, como mostrado abaixo.

Nível Alto do Fator = + 1 ou (+)

Nível Baixo do Fator = - 1 ou (-)

As letras minúsculas representam os resultados dos tratamentos de um experimento, que podem ser a média ou o total das repetições. Podemos visualizar na tabela de um experimento 2^3 abaixo.

2^3	A (-)		A (+)	
	B (-)	B (+)	B (-)	B (+)
C (-)	(1)	b	a	ab
C (+)	c	bc	ac	abc

5.1.3- Definindo o Experimento

Para o estudo desenvolvido neste trabalho foram consideradas no planejamento do experimento as seguintes variáveis:

- Vazão volumétrica de gás
- Altura do leito
- Taxa de alimentação do reator

A variável de saída ou resposta é o % de AlF_3 retido na alumina.

Os níveis assumidos no estudo foram os seguintes:

- Vazão volumétrica do gás: 45.000 pés cúbicos por minuto (acfm) como nível inferior e 55.000 acfm como nível superior;
- Altura do leito de alumina: 15 cm para o nível inferior e 30 cm para o nível superior, respectivamente;
- Taxa de alimentação de alumina: 5 minutos de alimentação por 15 minutos sem alimentação como nível inferior e 5 minutos alimentando por 5 minutos sem alimentação como nível superior.

A tabela abaixo apresenta a matriz experimental de planejamento do estudo em questão.

Tabela 13: Matriz do planejamento de experimento

2^3	A (-)		A (+)	
	B (-)	B (+)	B (-)	B (+)
C (-)	(1)	b	a	ab
C (+)	c	bc	ac	abc

A(+) Nível superior da vazão volumétrica; B(+) Nível superior da altura do leito; C(+) Nível superior da taxa de alimentação; A (-) Nível inferior da vazão volumétrica; B(-) Nível inferior da altura do leito; C(-) Nível inferior da taxa de alimentação

5.1.4- Equação do Modelo da Matriz do Experimento

O modelo do experimento é descrito por:

$$X_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + AB_{ij} + C_k + AC_{ik} + BC_{jk} + ABC_{ijk} + ZI(ijk)$$

Sendo:

X_{ijkl} = valor da variável resposta - %AlF3;

μ = Valor médio verdadeiro do %AlF3;

A_i = influência da vazão volumétrica de gás;

B_j = influência da altura do leito de alumina;

AB_{ij} = influência tanto da vazão volumétrica do gás e da altura do leito alumina;

C_k = influência da taxa de alimentação;

AC_{ik} = influência da vazão volumétrica e da taxa de alimentação;

BC_{jk} = influência da altura do leito e da taxa de alimentação;

ABC_{ijk} = influência das três variáveis (vazão volumétrica de gás, altura do leito e da taxa de alimentação);

$ZI(ijk)$ = resíduo.

6. Resultados e Discussão

6.1 – Dados Obtidos Pela Execução da Matriz de Planejamento

Pela matriz do planejamento ficou definido então pela realização de 8 (oito) experimentos. Cada experimento previsto na matriz experimental foi executado num período de 24 horas. A cada 3 horas coletava-se amostra de alumina reagida na perna de selagem de descarga do reator. Foi estabelecido um mesmo reator para a execução de todos os experimentos.

Todos os experimentos previstos na matriz experimental foram executados de forma aleatória, garantindo ausência de tendência e vícios, nos resultados das amostras coletas.

Antes do início da coleta das amostras era feita uma checagem geral das condições operacionais do reator para garantir que o mesmo estava com o nível de leite e vazão volumétrica dentro do especificado para o experimento. Estas condições eram no início e término do experimento, ou seja, 24 horas após.

A taxa de alimentação que é controlada pelo PLC (Controlador lógico programável) era ajustada previamente e se mantinha no mesmo set point até o final do experimento.

Na tabela 14 são observados os resultados obtidos na execução dos experimentos da matriz de planejamento.

Tabela 14: Dados resultantes da execução da matriz de planejamento do experimento para a adsorção da alumina.

Teste	Variáveis Manipuláveis			Amostras de Alumina		
	Vazão do gás (acfm)	Altura do leito (cm)	Tempo sem alimentar o reator (min)	Data	Horário	% AlF3
a	55.000	15	5	22/11/2006	14:10	2,41
				22/11/2006	17:10	2,10
				22/11/2006	20:10	2,44
				22/11/2006	23:10	2,81
				23/11/2006	02:10	2,67
				23/11/2006	05:10	3,84
				23/11/2006	08:10	2,92
				23/11/2006	11:10	3,90

Continuação da Tabela 14.

Teste	Variáveis Manipuláveis			Amostras de Alumina		
	Vazão do gás (acfm)	Altura do leito (cm)	Tempo sem alimentar o reator (min)	Data	Horário	% AlF3
bc	40.000	30	15	27/11/2006	15:20	2,39
				27/11/2006	18:20	2,60
				27/11/2006	21:20	1,93
				28/11/2006	00:20	1,54
				28/11/2006	03:20	1,56
				28/11/2006	06:20	1,32
				28/11/2006	09:20	1,85
				28/11/2006	12:20	3,37

				29/11/2006	14:15	2,10
abc	55.000	30	15	29/11/2006	17:15	5,59
				29/11/2006	20:15	6,86
				29/11/2006	23:15	2,04
				30/11/2006	02:15	5,18
				30/11/2006	05:15	6,84
				30/11/2006	08:15	5,06
				30/11/2006	11:15	6,95
				11/12/2006	15:30	2,09
				1	40.000	15
11/12/2006	21:30	8,45				
12/12/2006	00:30	7,37				
12/12/2006	03:30	6,59				
12/12/2006	06:30	8,25				
12/12/2006	09:30	0,01*				
12/12/2006	12:30	3,00				
14/12/2006	15:00	---				

Continuação da Tabela 14.

Teste	Variáveis Manipuláveis			Amostras de Alumina		
	Vazão do gás (acfm)	Altura do leito (cm)	Tempo sem alimentar o reator (min)	Data	Horário	% AlF3
b	40.000	30	5	14/12/2006	18:00	8,03
				14/12/2006	21:00	8,03
				15/12/2006	00:00	3,68
				15/12/2006	03:00	3,45
				15/12/2006	06:00	2,09
				15/12/2006	09:00	4,82*
				15/12/2006	12:00	5,31*

				20/12/2006	18:30	1,61
ab	55.000	30	5	20/12/2006	21:30	2,62
				20/12/2006	00:30	1,71
				21/12/2006	03:30	1,77
				21/12/2006	06:30	1,56
				21/12/2006	09:30	9,49*
				21/12/2006	12:30	3,78
				21/12/2006	15:30	1,51
				26/12/2006	16:30	2,12
ac	55.000	15	15	26/12/2006	19:30	2,54
				26/12/2006	22:30	3,36
				27/12/2006	01:30	3,02
				27/12/2006	04:30	3,19
				27/12/2006	07:30	2,13
				27/12/2006	10:30	0,02*
				27/12/2006	13:30	3,40
				03/12/2006	14:30	2,28

Continuação da Tabela 14.

Teste	Variáveis Manipuláveis			Amostras de Alumina		
	Vazão do gás (acfm)	Altura do leito (cm)	Tempo sem alimentar o reator (min)	Data	Horário	% AlF3
c	40.000	15	15	03/12/2006	17:30	4,35
				03/12/2006	20:30	5,35
				03/12/2006	23:30	4,81
				04/12/2006	02:30	3,03
				04/12/2006	05:30	2,36
				04/12/2006	08:30	1,99
				04/12/2006	11:30	2,33

As análises foram realizadas em duplicatas para confirmação dos resultados. É importante ressaltar, neste momento, que as coletas foram realizadas de forma manual, ou seja, não existe coletor automático na descarga do reator. Com isso é natural que a variação nos resultados de uma análise seja maior, devido ao erro inerente a alternância das pessoas que fizeram à coleta. Porém, todas têm habilidade nesta tarefa e a fazem conforme procedimento operacional existente.

Utilizando o software de estatística SPC XL, foram obtidos os seguintes coeficientes do modelo e seus respectivos níveis de significância estatística, apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Coeficientes do modelo fatorial

Fatores	Coeficientes	Níveis de Significância
μ	3,704	0,0000
Ai	-0,48738	0,0122
Bj	-0,13128	0,4883
Ck	-0,38315	0,0465
ABij	0,49384	0,0112
ACik	1,116	0,0000
BCjk	0,38456	0,0457
ABCijk	0,38076	0,0478
$R^2 = 0,5240$		Resíduo = 1,5055

Diante dos resultados óbitos, observa-se que todos os coeficientes apresentam níveis de significância abaixo de 5%, exceção para a variável altura do leito com nível de significância aproximada de 50%.

Essa alta significância para esta variável estatística está associada ao fato da altura do leito ser a variável mais importante no presente estudo.

6.2 - Influência da Vazão Volumétrica e da Altura do Leito

A Figura 10 mostra a superfície de resposta do $\%AlF_3$ adsorvido na alumina em função das variáveis: vazão volumétrica de gás e altura do leito.

Observa-se nesta Figura 10 que, aproximadamente, 70% da superfície está situada entre os valores de 3% a 4% de Fluoreto de Alumínio adsorvido no leito de alumina. Observa-se ainda que, ao aumentar a vazão volumétrica (até o nível superior de 55.000 acfm) e diminuindo a altura do leito (nível inferior de 15 cm) verifica-se que o percentual de Fluoreto de Alumínio adsorvido cai para uma pequena faixa situada entre 2% a 3%.

Em contra partida, operando o reator em níveis inferiores de vazão (45.000 acfm) e de altura de leito (15 cm), consegue-se uma faixa de adsorção de fluoreto no leito de alumina entre 4% e 5 %. Isto ocorre devido a um tempo maior de residência (tempo de contato) das partículas de alumina com o gás no reator.

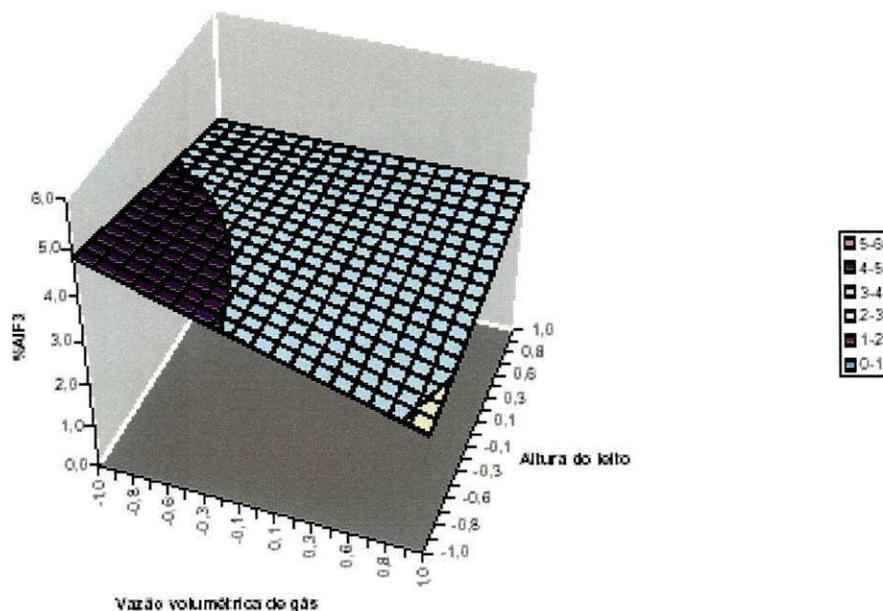


Figura 10: Superfície de resposta do % AlF_3 em função da vazão volumétrica de gás e da altura do leito.

6.3 - Influência da Vazão Volumétrica e da Taxa de Alimentação do Reator

Na Figura 11 está mostrada a superfície de resposta do % AlF_3 adsorvido sob influência da vazão volumétrica de gás e da taxa de alimentação do reator.

Pode-se observar nessa figura que operando o reator, em níveis inferiores de vazão e taxa de alimentação, observa-se que o percentual de Fluoreto de Alumínio adsorvido atinge um valor máximo oscilando entre 4% e 6%.

Embora, admitindo a situação observada anteriormente, se tenha conseguido uma maior adsorção de gás fluoreto no leito de alumina, na prática esta é uma opção indesejada

para se operar o reator, pois uma menor vazão de gás para o reator implica em redução na exaustão das cubas, o que tem impacto desfavorável nas emissões de fluoreto das cubas.

No entanto, um aumento a vazão de gás acompanhado de um aumento na taxa de alimentação resulta numa variação da adsorção do percentual de gás fluoreto adsorvido de um mínimo de aproximadamente 1% para um máximo de aproximadamente 4%, um máximo que representa, em média, 65 % da superfície de resposta.

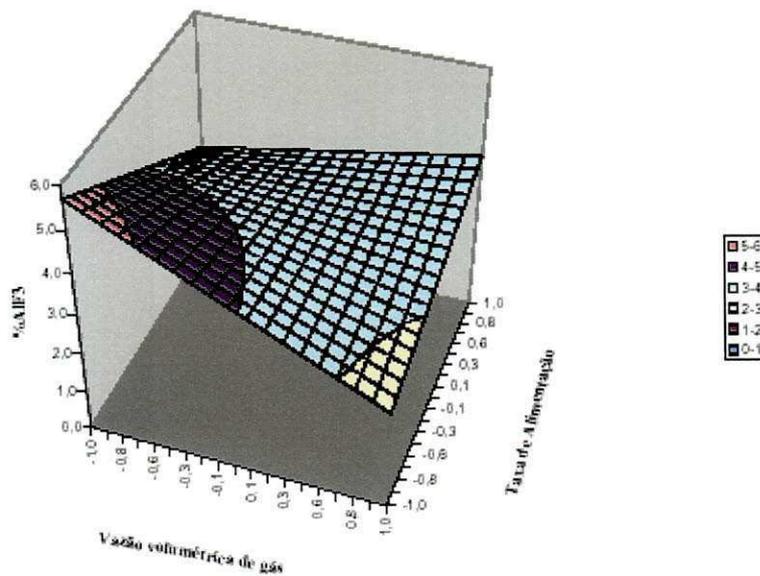


Figura 11: Superfície de resposta do % AlF_3 em função da vazão volumétrica de gás e da taxa de alimentação do reator.

6.4 - Influência da Altura do Leito e da Taxa de Alimentação do Reator

A Figura 12 mostra a superfície de resposta do percentual de fluoreto adsorvido no leito de alumina em função da altura do leito e da taxa de alimentação.

A partir desta Figura é possível verificar que, aumentando-se simultaneamente a altura do leito e a taxa de alimentação aos respectivos níveis estudados (30cm e

5mim/5min), o % AlF_3 apresenta-se dentro da faixa de 3 a 4%, representando desta forma cerca de 85% da superfície de resposta.

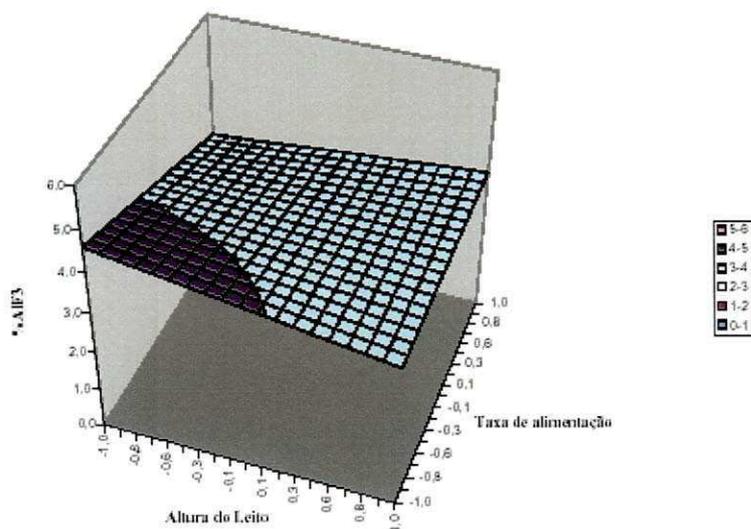


Figura 12: Superfície de resposta do % AlF_3 em função da altura do leito e da taxa de alimentação do reator.

6.5- Interação do % AlF_3 Com as Variáveis: Vazão Volumétrica e Altura do Leito

A Figura 13 apresenta a interação entre o % AlF_3 e as variáveis: vazão volumétrica de gás e altura do leito. Percebe-se que, a interação é estabelecida ao nível central de vazão volumétrica de gás, próxima ao valor de operação dos reatores (50.000 acfm).

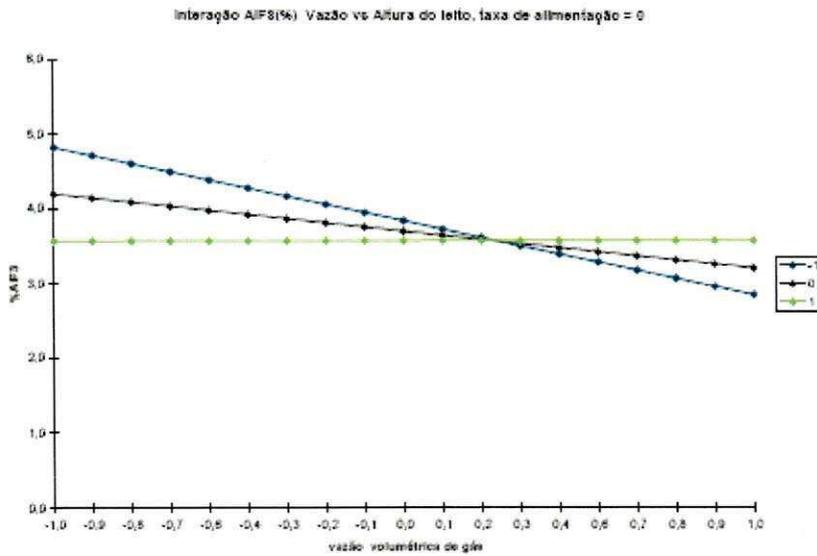


Figura 13: Correlação vazão volumétrica versus altura do leito

6.6- Interação do % AIF₃ Com as Variáveis: Vazão Volumétrica e Taxa de Alimentação

A Figura 14 mostra a interação entre o % de AIF₃ e as variáveis, vazão volumétrica de gás e a taxa de alimentação. A partir desta Figura é possível verificar que a interação entre estas variáveis ocorre ao nível de vazão acima do nível central, próximo ao valor de 50.000 acfm.

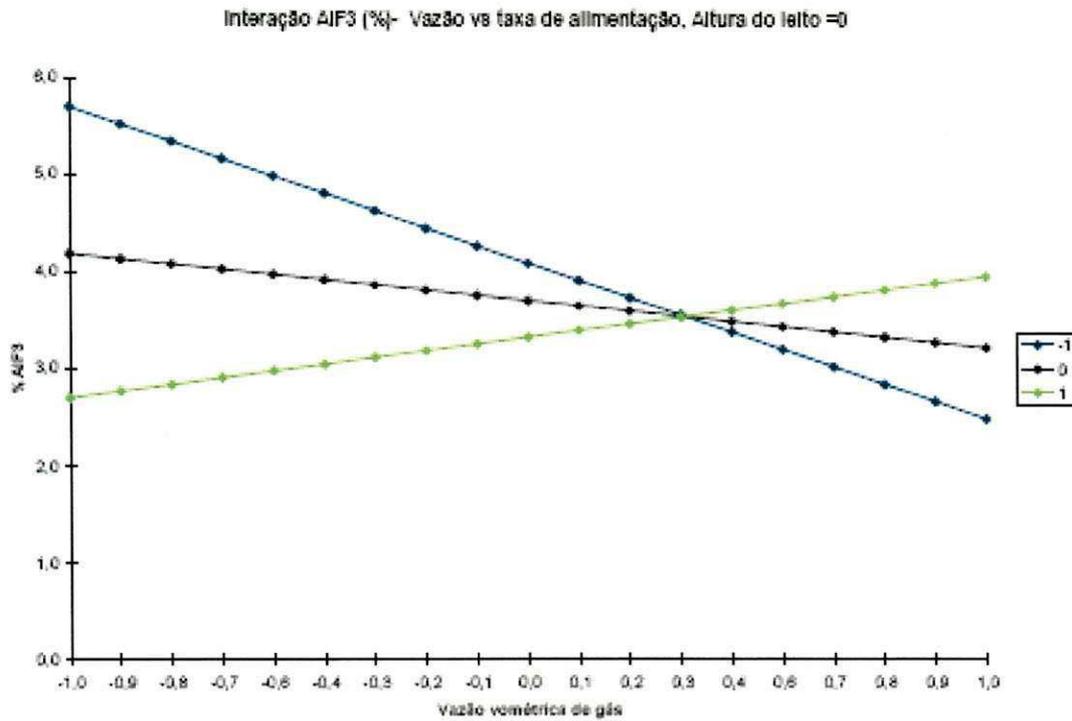


Figura 14: Correlação vazão volumétrica versus taxa de alimentação

6.7- Interação do % AIF₃ Com as Variáveis: Altura do Leito e Taxa de Alimentação

A Figura 15 apresenta a interação do % AIF₃ com as variáveis: altura do leito e taxa de alimentação. Diante desta Figura observa-se que entre as variáveis não há interação, dentro dos níveis estudados.

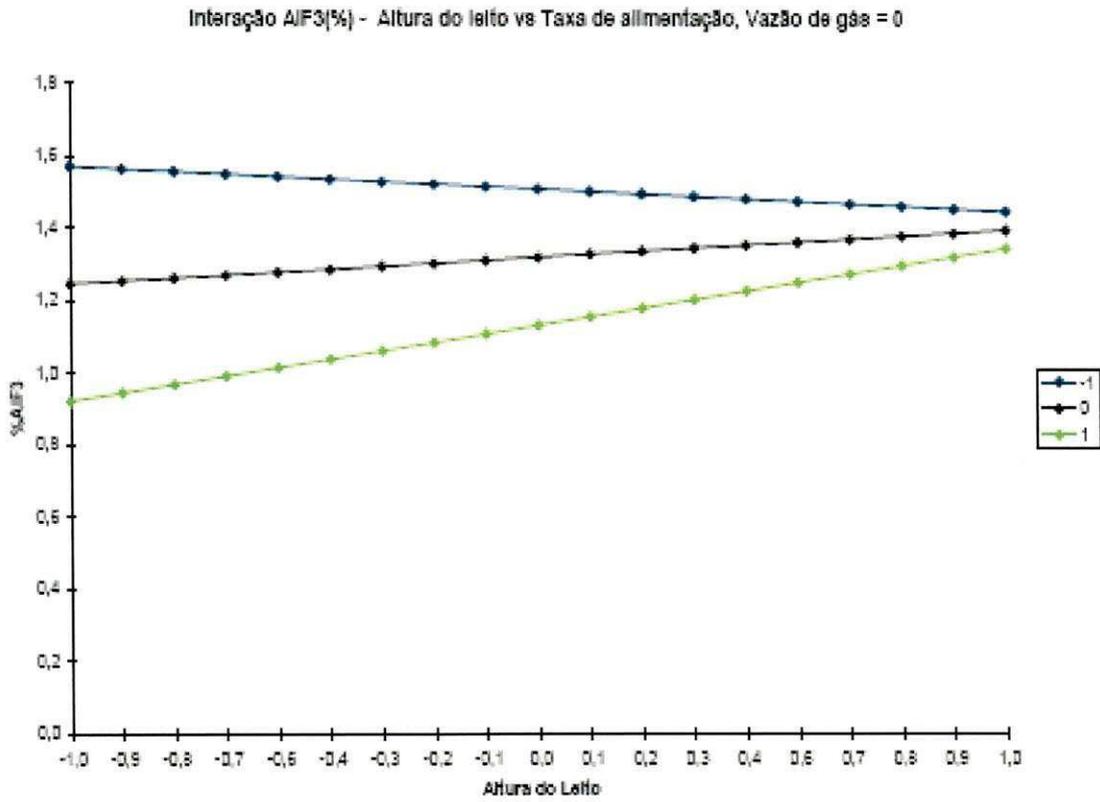


Figura 15: Correlação altura do leito versus taxa de alimentação



7. Conclusões

O percentual de alumina fluoretada, AlF_3 , adsorvido na alumina é função direta da camada de alumina no leito do reator. Quando operamos o reator com uma camada de alumina acima da faixa usual, para uma vazão volumétrica de gás fixa o % AlF_3 diminui e vice versa. Isto é explicado pelo maior volume de alumina para adsorver o mesmo volume de gás. Porém este valor sofre oscilações em função da concentração de fluoreto presente no gás (variável não avaliada no estudo).

O percentual de alumina fluoretada, AlF_3 , na alumina é impactado pelo tempo de residência da alumina no leito. Isto no caso do reator A-398 é controlado pela taxa de alimentação do leito. Quando temos uma taxa de alimentação maior, para uma mesma vazão volumétrica de gás obtemos uma menor adsorção de fluoreto. Isto é explicado pelo maior volume de alumina para adsorver a mesma quantidade de gás. Outra vez vale ressaltar que estamos desconsiderando o fator concentração de fluoreto no gás.

Como a finalidade do estudo é entender os impactos no % AlF_3 na alumina reagida com o reator operando a uma vazão maior que a usual, podemos concluir que a faixa de operação deverá ficar próxima de 55.000 acfm (85.000 m^3/h) de vazão volumétrica, o leito do reator deve estar entre 25 a 30 centímetros de altura. O intervalo entre alimentações deverá ficar abaixo de 10 minutos. Com isto estaremos operando o sistema com um incremento de 10% de vazão nas cubas o que é um aspecto desejado conforme já mencionado no trabalho e sem extrapolar a especificação do cliente para o % AlF_3 na alumina reagida (máximo de 4%).

8. Sugestão Para Trabalhos Futuros

Este trabalho foi desenvolvido desconsiderando alguns fatores que são importantes para o entendimento do processo de adsorção de fluoreto em leito de alumina. Estes fatores devem ser avaliados em um estudo futuro e suas interações com o processo consideradas para validação de um modelo matemático que descreva o processo.

Os principais fatores são:

- ✓ Concentração de fluoreto no gás;
- ✓ Distribuição granulométrica da alumina, especialmente as frações mais finas;
- ✓ Área superficial da alumina.

Outro ponto a ser estudado são os níveis de emissão de fluoreto gasoso e particulado liberados na chaminé do reator. Estes têm impacto direto no meio ambiente apesar deste impacto ser da ordem de 15 vezes menor que os níveis de emissão de fluoreto nas salas de cubas.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se, em parceria com a Academia construir um modelamento matemático para o reator A-398, onde se possa avaliar simultaneamente todos os fatores mencionados anteriormente desconsiderados no presente estudo.

9. Referências Bibliográficas

ARCHER, A. M.; DESCLAUX, P.; GILBERT, M. J. e LAROCQUE, J. E.. “Alumina to Aluminium: Bridging Two Process Streams”. Trabalho desenvolvido pela Alcan International. 1996.

BURKIN, A. R.. “Production of Aluminium and Alumina. Critical Reports on Applied Chemistry”. Volume 20. 1ª Edição. The Society of Chemical Industry. 1987.

CERA, Dorival; PAGIN, Sérgio e ÉRRICO, José Danza. “Alumínio: do minério ao lingote”. Trabalho apresentado no Seminário "As Usinas Brasileiras de Metalurgia Extrativa dos Não-Ferrosos". 1983.

DANDO, N.R.. “Adsorption / Entrainment of Fluoride in Smelting Grade Alumina: Surface Chemical Speciation and Adsorption Mechanism”. TMS Edição 2005.

DANDO, N.R.; TANG, R.. “Fluoride Evolution / Emission From Aluminium Smelting Pots – Impact of Ore Feeding And Cover Practices”. TMS Edição 2005.

FOGLER, H. Scott. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3ª Edição

GRJOTHEIM, K.; Krohn, C.; MALINOVSKY, M.; MATIASOVSKY, K.; Thonstad, J..Aluminium “Electrolysis Fundamentals of the Hall-Héroult Process”. 2ª Edição. Aluminium-Verlag. 1982.

GRJOTHEIM, Kai e KVANDE, Halvor. “Understanding the Hall-Héroult Process for Production of Aluminium”. 1ª Edição. Aluminum-Verlag. 1986.

GRJOTHEIM, K. e WELCH, B. J.. “Aluminium Smelter Technology”. 2ª edição. Aluminium-Verlag. 1988.

GRJOTHEIM, Kai; KVANDE, Halvor; ZHUXIAN, Qiu Key. “Improvements to Hall-Héroult Since the End of World War II”. Artigo publicado pela revista JOM. Vol. 47. N° 45. 1995.

HOMSI, P.. “Alumina”. Trabalho desenvolvido pela Aluminium Pecchiney-LRF. The International Course on Process Metallurgy of Aluminium. 1996.

MENIUK, Daniel. “Capacitação Técnica no Processo de Produção do Alumínio”. Trabalho desenvolvido pela ALUMAR. Recursos Humanos-Treinamento da Redução da ALUMAR. 1995.

MONTORO, Edson Rui. Experimentos Fatoriais. 1998.

MOTTA, Roberto; Sistema de Tratamento de Gases da Alumar, 1984.

RAMOS, Marcos. “Estudo da Fase de Recuperação após Track nas Cubas da ALUMAR”. ABAL. Trabalho apresentado no V Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio. 1995.

SILVA, Ari Ferreira. “Sistema de Controle de Alimentação de Alumina das Linhas 1 e 2 da ALUMAR”. ABAL. Trabalho apresentado no V Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio. 1995.

SOUZA, J.P.; NAGEM, N.; BATISTA, E.; SILVA, A.; GOMES, V.; VENANCIO, L. C.. “Understanding Fugitive Fluoride Emissions at the Alumar”. TMS Edição 2005.

WALKER, M. L.; PURDIE, J.M.; WAI-POI, N.S.; WELCH, B. J. e CHEN, J. J. J.. “Design Considerations for Selecting the Number of Point Feeders in Modern Reduction Cells”. Artigo apresentado na revista Light Metals. Edited by J. Evans. 1995.

TSUBAKI, Jorge. “Manual de Instrução - Processo de Produção de Alumínio ALBRÁS/MITSUI”. Trabalho desenvolvido pela Albrás - Alumínio Brasileiro S. A. 1983..

VENDETTE, H.; DANDO, N.; MORAS, A.; MARION, E.; WEIZONG, X.. “Alumina Dry-Scrubbing Technology: Development of a Cascade Feeding System for Improved Capture Efficiencies”. TMS Edição 2007.

ZHANG, H.; DE NORA, V.; SEKHAR, J. A.. “Materials used in the Hall-Hérault Cell for Aluminium Production”. TMS. 1ª Edição. 1994.

