

Processamento e Caracterização de Pasta Refratária a Base de Antracito

M.M.F. Gonçalves¹, J.A. Rodrigues², V.C. Pandolfelli²

¹Alcoa Alumínio S.A., 37701-970 Poços de Caldas - MG

²Universidade Federal de S. Carlos, DEMa, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Resumo: A pasta desenvolvida é constituída por uma mistura de antracito calcinado, piche e solvente, utilizada principalmente em revestimento de cubas eletrolíticas na indústria do alumínio. O trabalho representa a engenharia do material com objetivo de desenvolver uma pasta de qualidade superior àquela disponível na época. A ação se deu através da otimização :

- da matriz ligante, formada com piche de alto conteúdo de resina β , ajustado com solvente;
- do empacotamento do agregado, formado por antracito calcinado de baixo conteúdo de partículas friáveis; e
- do conteúdo de ligante.

A pasta desenvolvida mostrou resistência à compressão e à flexão 3 vezes superior a pasta originalmente utilizada e energia de fratura próxima a dos blocos de carbono que compõem a maior parte do revestimento. A resistividade elétrica foi reduzida e as características de aplicação e variação volumétrica no cozimento foram mantidas em níveis adequados.

Palavras-chave: pasta fria, antracito, caracterização

Introdução

A pasta refratária aqui tratada representa basicamente uma mistura de antracito calcinado, piche e solvente, utilizada em soleira de fornos de ferro-liga, fornos de eletro-fusão e em soleiras (catodo) de cubas eletrolíticas.

O material é usualmente aplicado por socagem a temperatura ambiente e deve manter boa compactabilidade durante a aplicação, baixa contração volumétrica durante o cozimento, adequada resistência mecânica e alta energia total de fratura.

Na utilização da pasta em cubas eletrolíticas para a produção de alumínio é ainda necessária alta resistência ao ataque de sódio pelas particularidades inerentes ao processo.

O presente trabalho representa a engenharia do material com objetivo de desenvolver um produto de qualidade superior à pasta disponível na época, através :

- do desenvolvimento de um ligante mais efetivo;
- da otimização da composição e do empacotamento agregado; e
- da determinação do conteúdo ideal de ligante.

Desenvolvimento do Ligante

O ligante na pasta fria é inicialmente responsável pela fluidez necessária para a aplicação da pasta por socagem a temperatura ambiente. No cozimento, o ligante deve promover a criação de pontes sólidas (coque) entre as partículas de antracito, fornecendo adequada resistência do corpo contra ataques químicos e solicitações mecânicas.

A utilização de ligantes carboquímicos (aromáticos) tem provado ser a melhor opção do ponto de vista técnico e econômico¹. O fato se dá, visto que coques derivados de ligantes aromáticos se grafitizam com mais facilidade que coques provenientes de ligantes alifáticos e são portanto menos susceptíveis ao ataque de sódio^{1,2}.

O ligante utilizado deve possuir viscosidade inferior a 400 Poise, de forma a permitir a aplicação da pasta à temperatura ambiente. Além disso, o conteúdo de resina β , principal fração ligante no piche, deverá ser superior a 15% conforme sugestão de Drago Juric³, de forma a prevenir contração acentuada da pasta durante o processo de cozimento.

Optou-se pela utilização de um ligante baseado em piche de alcatrão de carvão adequadamente modificado pela adição de solvente. O ligante, não disponível na época,

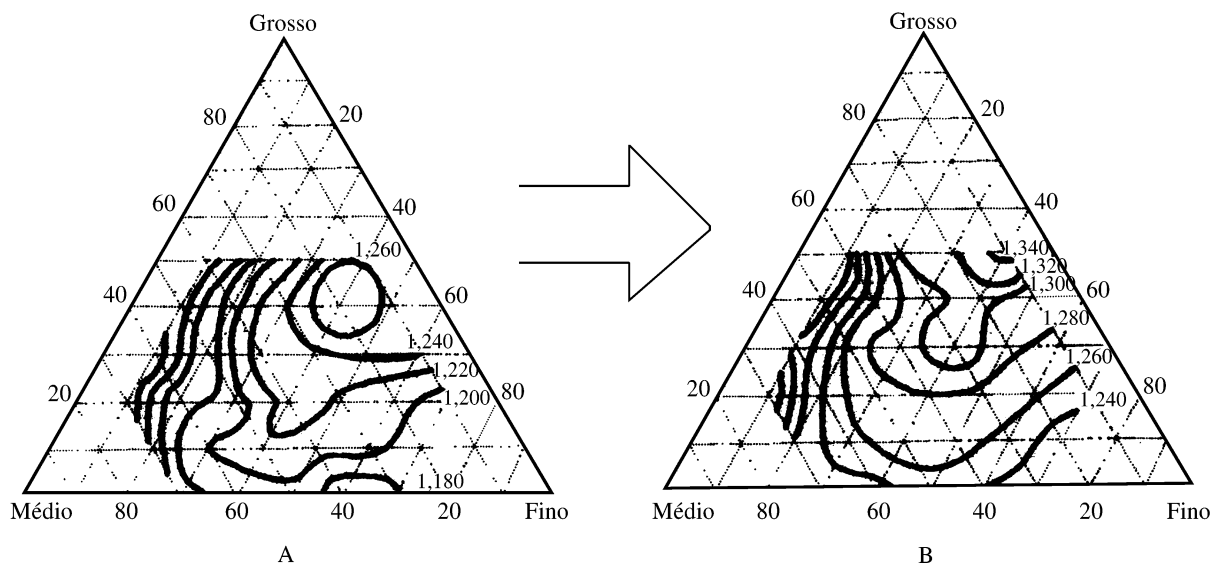


Figura 1. Diagramas de isodensidade, mostrando a situação inicial (A) e final (B) atingida com sucessivas modificações na composição das frações e com 8% em peso de material extra fino.

foi obtido através de um piche com alto conteúdo de resina β desenvolvido em conjunto com a empresa Carboderivados S/A, tradicional fornecedora de piches especiais. O desenvolvimento deu-se através da utilização de distintos ciclos de aquecimento e vácuo durante a destilação, bem como do uso de solventes no ajuste final do produto.

Posteriormente, foi incorporado ao piche nova fração solvente, à base de metilnaftaleno, em quantidade suficiente para obter-se um ligante com viscosidade abaixo de 400 Poise à temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta as propriedades do ligante obtido.

Desenvolvimento do Agregado

Devido à necessidade de resistência ao ataque de sódio, optou-se pela utilização de antracito calcinado eletricamente (ECA). Porém, de forma a otimizar a resistência mecânica, a quantidade de partículas friáveis nos lotes de antracito utilizados foi limitada a 6% em peso, conforme sugerido por Belitskus⁴. Para determinar quais lotes aten-

diam à especificação definida, foi utilizado a metodologia na qual se faz flutuar em tetracloreto de carbono as partículas friáveis presentes em uma amostra de antracito calcinado⁵.

Definido o tipo e qualidade da matéria prima, buscou-se a granulometria que gerasse maior empacotamento. A busca foi executada a partir da determinação experimental da densidade de diferentes amostras de agregados e do cálculo e determinação de curvas de isodensidade em diagramas pseudo-ternários. Em tais diagramas, 3 das diferentes frações granulométricas utilizadas ocupam os vértices do triângulo e uma quarta fração (extra fino), quando necessária, é utilizada em proporção constante e definida em todo o espectro analisado.

A construção de tais diagramas a partir de dados experimentais é trabalhosa e exige a execução de inúmeros cálculos matemáticos. Em vista disso, criou-se um programa para cálculo e determinação de tais curvas utilizando um

Tabela 1. Propriedades do ligante

Característica	Valores Indicados	Valores Obtidos
Viscosidade (Poise)	≤ 400	≤ 360
Carbono Fixo (%)	$\geq 33,0$	40,9
Insolúvel em Quinolina (%)	$\cong 6,0$	5,0
Insolúvel em Tolueno (%)	≥ 21	24,2
Resina β (%)	≥ 15	19,2

método de interpolação conhecido como Método Multiquádrico⁶.

Foi buscada, em uma série de combinações de diferentes frações, aquela que produzisse um melhor empacotamento. O resultado final é ilustrado na Fig. 1, onde o diagrama A representa a situação inicial e o diagrama B a situação final atingida após sucessivas modificações na composição das frações e 8% em peso de material extra fino. Nota-se uma alteração significativa da posição das curvas obtidas. A curva que representa a densidade de 1,240 g/cm³, por exemplo, obtida com 30% de fração grossa no diagrama A, passa a ser atingida no diagrama B sem o uso de tal fração. Em outro exemplo, o ponto com 20% de material grosso e quantidades iguais de material médio e fino atinge densidades de empacotamento inferiores a 1,240 g/cm³ no diagrama A e densidades em torno de 1,280 g/cm³ no diagrama B.

A composição escolhida para compor a pasta desenvolvida é representada por 8% de material extra fino, 18,4% de material grosso, 36,8% de material médio e 36,8% de material fino. Tal ponto foi escolhido por :

- apresentar densidade de agregado relativamente alta (1,280 g/cm³) e conseqüentemente menor porosidade entre as partículas de antracito;
- se apresentar em uma região relativamente estável, a qual permite pequenas variações de composição sem que a densidade seja afetada substancialmente;
- apresentar quantidade de grosso baixa o suficiente para evitar a laminação da pasta pela quebra das partículas durante a socagem e alta o bastante para evitar uma contração volumétrica acentuada durante o processo de cozimento da pasta;
- apresentar quantidade de material abaixo de 100 mesh menor que 50%, induzindo a produção de pastas com baixa variação volumétrica durante o processo de cozimento.

Formação da Pasta

Com o objetivo de estabelecer o teor ideal de ligante na pasta, foram preparadas 10 bateladas de 6 kg de pasta com teores de ligante variando entre 11% e 20% em intervalos de 1%.

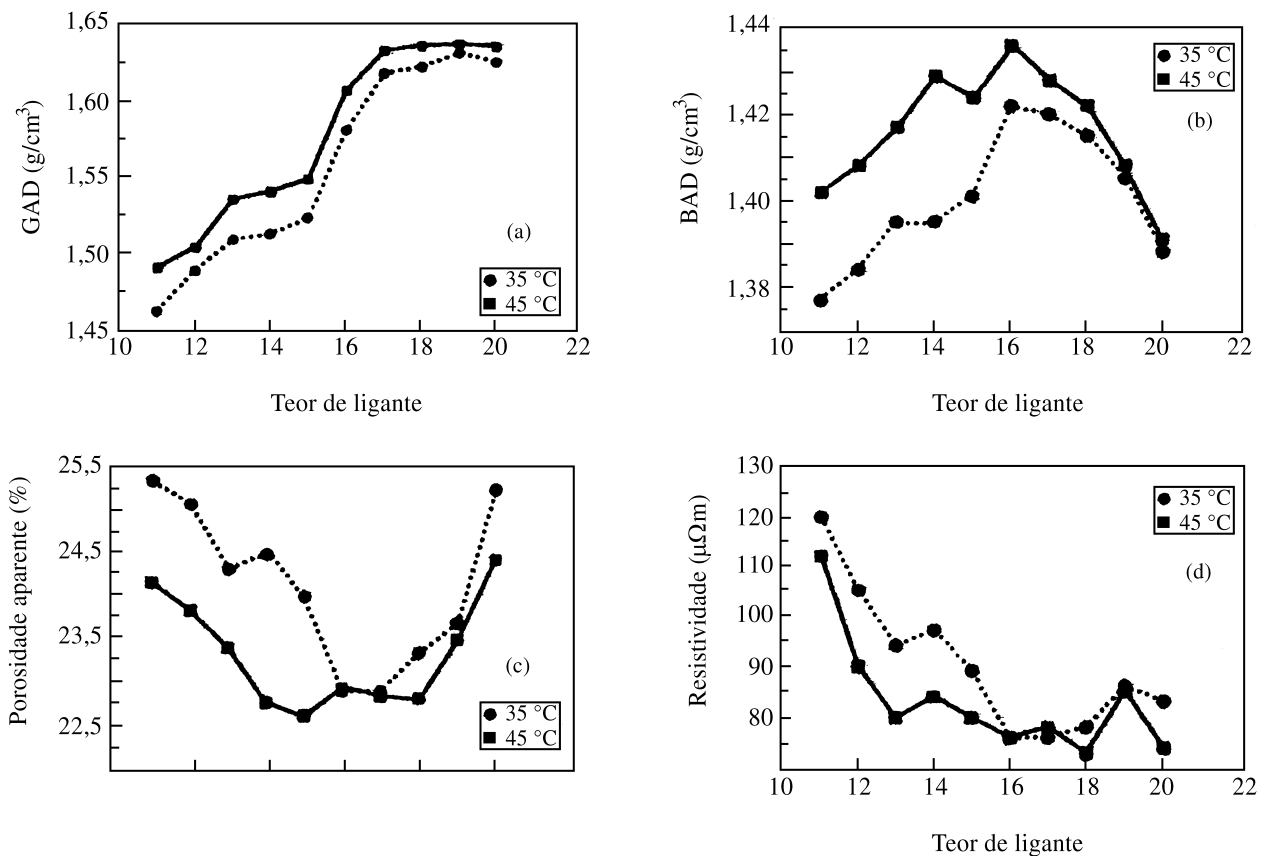


Figura 2. Evolução da densidade a verde, densidade cozida, porosidade e resistividade elétrica da pasta com o teor de ligante para duas temperaturas de preparação.

Tabela 2. Propriedade (médias e desvios) da pasta desenvolvida em relação a original.

Característica	Pasta Original		Pasta Desenvolvida	
GAD (g/cm ³)	1,456	(0,012)	1,642	(0,012)
BAD (g/cm ³)	1,334	(0,010)	1,477	(0,016)
Porosidade Aparente (%)	24,98	(0,552)	19,38	(0,659)
Resistência à Compressão (MPa)	4,39	(0,73)	12,71	(0,77)
Módulo de Young (GPa)	0,76	(0,22)	1,82	(0,17)
Resistividade Elétrica (m)	120	(13,1)	70	(4,0)
Resistência à Flexão (MPa)	1,22	(0,23)	3,80	(0,54)
Energia Total de Fratura (J/m ²)	92	(39)	272	(37)
Variação Volumétrica Total (%)	- 0,26	(0,16)	- 0,22	(0,20)

Na preparação das pastas foi utilizado um misturador “Sigma Blade”, mantido aquecido a 60 °C pela circulação de fluido térmico. O tempo de mistura foi fixado em 60 min de forma a repetir, como no caso da temperatura, condições industriais de fabricação da pasta.

De cada uma das misturas, foram preparados por socagem em martelo de areia (+GF+ Sand Rammer-G.Fischer, Ltd Suíça), 4 corpos de prova, sendo dois preparados a 35 °C e dois a 45 °C.

Posteriormente, as amostras foram aquecidas à taxa de 50 °C/h até 950 °C, mantidos nessa temperatura por 11 h e então resfriadas à taxa de 30 °C/h. De tais amostras foram medidas a densidade antes do cozimento (GAD), a densidade cozida (BAD), a porosidade aparente cozida e a resistividade elétrica. Os resultados são apresentados graficamente na Fig. 2.

Com baixos teores de ligante, existem numerosos vazios entre as partículas de agregado. Conseqüentemente o GAD é baixo (Fig. 2a), o BAD é baixo (Fig. 2b) e a porosidade aparente é alta (Fig. 2c). Da mesma forma, a resistividade elétrica é alta (Fig. 2d), pois existem poucas pontes de contato (ligante cozido) entre as partículas de agregado.

À medida que o teor de ligante aumenta, os espaços entre as partículas começam a ser ocupados. Conseqüentemente o GAD começa a subir (Fig. 2a), arrastando consigo o BAD (Fig. 2b) e reduzindo a porosidade aparente (Fig. 2c). Com o aumento do número de pontes de contato entre as partículas, a resistividade elétrica também cai (Fig. 2d).

É possível verificar a partir de 15% de ligante uma alteração substancial no comportamento do GAD (Fig. 2a). Neste ponto, o ligante passa a ser suficiente para criar um efeito de amortecimento durante a socagem. Pode-se considerar inclusive esse ponto como limite abaixo do qual o ligante não impede efetivamente a degradação da pasta durante a socagem.

Da mesma forma, observa-se uma nova alteração no comportamento do GAD acima de 17% de ligante (Fig. 2a).

A partir desse ponto o ligante passa a ser excessivo por já ter preenchido praticamente toda a porosidade existente entre as partículas. Acima dessa concentração, o ligante apenas irá separar as partículas de agregado gerando, durante a pirólise, maior porosidade. O fato tem conseqüências no BAD (Fig. 2b) e na porosidade aparente (Fig. 2c). A variação volumétrica também passa a ser expressiva e pode comprometer a qualidade do material.

A variação observada nas propriedades da pasta preparada com diferentes temperaturas é devido à redução da viscosidade do ligante com a temperatura. Em síntese, com maior temperatura o ligante tem oportunidade de, em tempo menor ou com mais facilidade, fluir até interstícios de menor diâmetro presentes entre as partículas do agregado.

O teor ideal de ligante é aquele suficiente para o preenchimento completo de todos os interstícios entre as partículas do agregado. Mas não mais que isso. Este ponto pode ser representado pelo maior BAD, menor porosidade aparente e menor resistividade elétrica.

A precisão na estimativa desse ponto é discutível e depende de ajustes de escala quando na preparação da pasta industrial. No entanto, o teor ideal deverá se situar entre 15% e 17%, com valores preferencialmente ocupando a metade superior da faixa.

Preparação da Pasta Industrial

Definido em laboratório a composição da pasta, foi iniciada uma experiência industrial utilizando a planta da Alcoa Alumínio S/A de Poços de Caldas. Nesta experiência, a pasta que apresentou melhores resultados foi aquela preparada com 17% de ligante. A temperatura de aplicação na qual se produz a melhor densificação a verde da pasta ficou entre 29 °C e 58 °C, perfeitamente adequada aos procedimentos de socagem utilizados.

A pasta foi aplicada a uma cuba eletrolítica e, após um período de 3 meses, foi considerada aprovada. Neste ponto a Alcoa Alumínio S/A iniciou sua produção em escala

industrial. Nenhum problema relativo à aplicação da pasta ou de deterioração das cubas eletrolíticas que receberam a referida pasta foi detectado.

Os resultados de testes executados com corpos de prova provenientes de 18 diferentes lotes produzidos encontram-se na Tabela 2, juntamente com os resultados obtidos com a pasta original.

Na impossibilidade de obter-se, por socagem em martelo de areia, corpos suficientemente grandes para os ensaios de resistência à flexão e resistividade elétrica, foram utilizados corpos cilíndricos de 50 mm de diâmetro prensados a verde. Foi utilizada uma pressão de 20 MPa e massa suficiente para se obter um corpo de 130 mm de altura. Para a energia total de fratura, foram utilizados corpos de prova de seção quadrada com 52 mm de lado e comprimento total de 150 mm, prensados uniaxialmente na direção perpendicular à sua maior dimensão. A pressão utilizada também foi de 20 MPa por representar a pressão mínima na qual se obtém a densificação do material na aplicação. Em ambos os casos, a curva de cozimento foi a mesma utilizada para corpos socados.

Discussões Finais e Conclusões

Pode-se observar na Tabela 2 um aumento significativo do GAD e do BAD, assim como uma redução substancial da porosidade aparente da pasta desenvolvida em relação à pasta original. Esse resultado representa basicamente o efeito do empacotamento do agregado somado ao maior preenchimento dos vazios da estrutura pelo ligante.

O BAD e a porosidade, além dos benefícios do empacotamento a seco e do ajuste do teor de ligante, sofre influência da coqueificação desse ligante. Pode-se afirmar inclusive que as características do ligante influenciaram decisivamente a porosidade da pasta, reduzindo-a em proporções superiores àquela atribuída exclusivamente à maior densificação do agregado.

A resistividade elétrica é influenciada diretamente pelo contato entre as partículas sólidas, de forma que a melhoria no empacotamento tem participação importante. Porém, o maior benefício é gerado pelo ligante através da criação de pontes de coque (ligante coqueificado), que une as diferentes partículas de antracito. Neste sentido, o maior conteúdo de carbono fixo no ligante desenvolvido tem uma participação fundamental.

Pode-se considerar o aumento da resistência mecânica como um dos maiores benefícios obtidos no trabalho. Tanto a resistência à compressão como a resistência à flexão mostram resultados 3 vezes superiores à pasta original. O benefício provém de quatro contribuições distintas:

1. redução do teor de partículas friáveis no antracito calcinado;

2. densificação do agregado e redução dos interstícios entre as partículas;

3. aumento do carbono fixo do ligante, o qual representa a ligação entre as partículas individuais de agregado; e

4. otimização do teor de ligante, obtendo maior número de pontes interligando partículas de agregado e reduzindo a porosidade do material.

A energia total de fratura do material desenvolvido apresenta resultados próximos dos valores obtidos para blocos de carbono (301 J/m²) que compõe a parte mais resistente do catodo que, como a pasta, fica em contato com o banho eletrolítico.

Desta forma, pode-se afirmar que o trabalho de engenharia microestrutural da pasta produziu um material de qualidades nitidamente superiores à pasta original. Essa melhoria é expressa principalmente na:

- redução da porosidade aparente;
- redução da resistividade elétrica;
- aumento da resistência mecânica;
- aumento da energia total de fratura; e
- manutenção da variação volumétrica

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Alcoa Alumínio S/A, Carboderivados S/A, CNPq e ao técnico João de Paula Borges.

Bibliografia

1. SØRLIE, M.; ØYE, H.A. Cathodes in aluminum electrolysis. 1.ed. Düsseldorf: *Aluminium* - Verlag GmbH, **1989**. 294 p.
2. SØRLIE, M.; ØYE, H.A. Deterioration of carbon linings in aluminium reduction cell. *Metal*, v. 38, p. 109 - 115, fev. **1984**.
3. JURIC, D. The effects of pitch and formulation variables on properties of ramming paste for prebaked cathode. *Light Metals*, p. 1005-1024, **1985**.
4. BELITSKUS, D. Characterization of crushabilites of electrically calcined anthracite particles. *Light Metals*, p. 563-569, **1987**.
5. GONÇALVES, M.M.F.; ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.; PANDOLFELLI, V.C. Quantificação do teor de partículas friáveis em lotes de antracito calcinado para aplicação em refratários. *Anais do 38 Congresso Brasileiro de Cerâmica e 2 Encontro de Mineradores e Consumidores*, Blumenau-SC, junho **1994**, p. 1114..1119.
6. HARDY, R.L. Multiquadric equation of topography and other irregular surfaces. *Journal of Geophysical Research*, v. 76, n. 8, p. 1905 - 1915, mar. **1971**.