

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

XÊNIA AZARIAS SILVA MACIEL

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DE SÍLICA NA
ALUMINA EM PROCESSO BAYER**

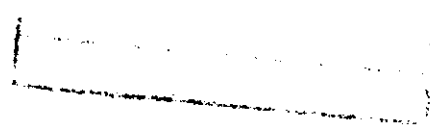


CAMPINA GRANDE – PB

Mai 2012

XÊNIA AZARIAS SILVA MACIEL

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DE SÍLICA NA
ALUMINA EM PROCESSO BAYER**



Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa

Campina Grande – PB

Maio/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M152e Maciel, Xênia Azarias Silva.
Estudo da contaminação de sílica na alumina em processo Bayer /
Xênia Azarias Silva Maciel. - Campina Grande, 2012.
67 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa.

Referências.

1. Sílica. 2. Produto de Dessilicação. 3. Alumina.
I. Título.

CDU 669.782(043)

XÊNIA AZARIAS SILVA MACIEL

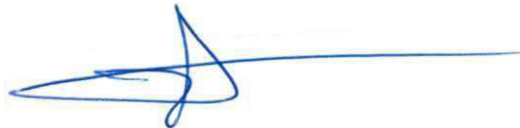
**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DE SÍLICA NA ALUMINA EM
PROCESSO BAYER**

Dissertação aprovada em: 28 / 05 / 2012

Banca Examinadora:



Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa
Orientadora



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Externo

Campina Grande – Paraíba
Maio/2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as oportunidades e conquistas.

À minha família e ao meu esposo Wagner, por todo apoio, amor e incentivo.

À Profª Bianca Viana pela orientação nesse trabalho e sua família pela hospitalidade.

À Alumar pelo investimento e apoio financeiro.

À Walmer Rocha pelo apoio, compreensão, e oportunidade.

Aos amigos da Alumar, François, Airton, Luiz, Geraldo, pelo apoio e dicas durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço principalmente a Marcos Costa por todo suporte e a equipe do Laboratório que trabalhou diretamente na execução das análises, pois foram fundamentais para a conclusão do trabalho em um curto período de tempo.

À todos aqueles nominalmente não mencionados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

RESUMO

A demanda por alumínio tem crescido consideravelmente nos últimos anos, bem como a exigência por metais de alta pureza, visto que o emprego deste tipo de produto é voltado para aplicações mais nobres e de maior valor agregado no mercado. A sílica é uma das principais impurezas do alumínio metálico e a alumina tem contribuição fundamental. Dessa forma, o presente trabalho visou compreender a influência de certas variáveis, como concentração de alumina, temperatura e área superficial, até então desconhecidas, no processo de contaminação de sílica por produto de dessilicação (DSP) na alumina, com foco na área da Precipitação. Através de ensaios em laboratório e de estudos de caso, utilizando dados históricos de uma planta de produção de alumina, para avaliar a influência de parâmetros de processo foi possível conhecer as principais variáveis e seus limites no processo de contaminação de sílica na alumina. Os resultados obtidos mostraram a grande influência da sílica solúvel em licor verde, que deve ser controlada abaixo de 1,8 g/L para se obter um teor de sílica na alumina em 0,011%. Outro fator de grande importância é a concentração de alumina no licor fraco que não deve ficar abaixo de 115 g/L, pois impacta bruscamente na supersaturação da sílica em solução. As demais variáveis analisadas, área superficial, temperatura e estocagem de semente, mostraram que os procedimentos e estratégias devem ser revisados de forma a evitar precipitação de DSP no hidrato. Portanto, a partir desses resultados obtidos será possível evitar eventos de contaminação por sílica na alumina, bem como mantê-la no patamar exigido pelo cliente apenas através de determinação de limites de controle e revisão de estratégias.

Palavras-chave: sílica, produto de dessilicação, alumina

ABSTRACT

The demand for aluminum has grown considerably in recent years as well as the requirement for high purity metals, since the use of this type of product is intended for nobler applications and higher value-added market. Silica content is one of the main impurities of the aluminum metal and alumina, as raw material, presents an important contribution. Therefore, this research aimed to comprehend the influence of certain variables, like alumina concentration, temperature and surface area, previously unknown, in the alumina contamination process of silica by DSP (dossilication product), focusing on Precipitation area in order to avoid contamination events. Through laboratory tests and case studies using plant historical data to evaluate the correlation of some variables was possible to know the main variables in the silica contamination process in alumina. The results show the great influence of soluble silica in green liquor, which should be controlled below 1.8 g/L to obtain a silica content of 0.011% on alumina. Another major factor is the alumina concentration in the spent liquor that should not be lower than 115 g/L, because it impacts sharply on silica supersaturation. The remaining variables studied, surface area, temperature and seed storage, show that the procedures and strategies should be reviewed in order to avoid DSP precipitation on hydrate. Therefore, from all results obtained it will be possible to avoid alumina contamination events by silica, and keep it at the level required by the client, only through determination of control limits and strategies review.

Key words: silica, dissilication product, alumina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Teor de Sílica na Alumina	16
Figura 2: Alumina	20
Figura 3: Fluxograma Geral do Processo Bayer	21
Figura 4: Fluxograma Geral da Digestão	23
Figura 5: Fluxograma simplificado da Clarificação	24
Figura 6: Cristal de hidrato	25
Figura 7: Fluxograma simplificado da Precipitação	26
Figura 8: Estrutura tipo sodalita do DSP	29
Figura 9: Validação da equação de solubilidade da sílica	31
Figura 10: Efeito da Temperatura, Conc. Soda e Alumina na solubilidade da Sílica - Método de Redes Neurais	32
Figura 11: Efeito da Temperatura na supersaturação da SiO ₂ durante reação de dessilicação.....	33
Figura 12: Efeito da sílica solúvel no teor de sílica no produto	35
Figura 13: Relação entre % SiO ₂ e distribuição granulométrica.....	36
Figura 14: Fronteira do Balanço de Massa	39
Figura 15: Amostras para ensaio de concentração de alumina.....	43
Figura 16: Banho rotativo	43
Figura 17: Concentração de Sílica solúvel (g/L) no licor e teor de Sílica na alumina (%)	48
Figura 18: Correlação Linear entre Sílica solúvel no licor vs Teor final na alumina	49
Figura 19: Concentração de Sólidos residuais no Licor Verde (g/kL).....	51
Figura 20: Teor de Sílica (%) no 1º Estágio e no Hidrato	51
Figura 21: Relação Turbidez Licor X Teor SiO ₂ 1º estágio (a) e Alimentação Calcinadores (b)	52
Figura 22: Concentração de Sílica solúvel no licor verde e fraco (g/L)	54
Figura 23: Supersaturação Sílica no Licor Verde e Fraco	55
Figura 24: Resultados de SiO ₂ e DSP Superficial em relação à área superficial específica	56
Figura 25: Gráfico sobre precipitação de DSP em simulação de semente estocada	57

Figura 26: Regressão Exponencial para Taxa de precipitação de SiO_2	58
Figura 27: Efeito de concentração de alumina a temperatura de (a) 55 °C e (b) 35 °C	59
Figura 28: Correlação entre concentração de alumina no licor fraco e teor de SiO_2 no hidrato	61
Figura 29: Efeito da Temperatura na solubilidade da Sílica	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição mineralógica de bauxitas tropicais.....	19
Tabela 2: Composição de Bauxita de algumas reservas no mundo (%).....	19
Tabela 3: Correlações publicadas para Solubilidade de equilíbrio da Sílica	30
Tabela 4: Resultados Médios de Março a Abril 2012 para Balanço de Massa	47
Tabela 5: Resultado Balanço de Massa para Sílica na Precipitação	47
Tabela 6: Resultado ANOVA um fator para Sílica Solúvel e na Alumina	49
Tabela 7: Relação % sílica solúvel no Licor e Sílica na alumina	50
Tabela 8: Resultado ANOVA um fator para correlação entre Turbidez e SiO ₂ na Alumina	53
Tabela 9: Relação % Turbidez e Sílica no hidrato.....	53
Tabela 10: Resultados de Sílica Total e DSP Superficial em relação à Área Superficial	56
Tabela 11: Resultados de SiO ₂ para teste de estocagem de semente	57
Tabela 12: concentração de SiO ₂ solúvel (g/L) no ensaio (b)	59
Tabela 13: Condições dos períodos analisados – Correlação SiO ₂ vs Alumina....	60

SÍMBOLOS E CONCEITOS

Licor verde	Licor com elevada concentração de alumina
Licor fraco	Licor com baixa concentração de alumina
DSP	Produto de dessilicação
Área da Extração	Engloba moinhos, digestores, aquecedores e vasos flash, lavadores, espessadores e filtros
Área da Recuperação	Engloba os precipitadores e calcinadores
Precipitador	Tanque cilíndrico com agitação mecânica, onde ocorre reação de precipitação do hidrato
Free caustic ou soda livre	Concentração de íons hidroxila em solução
Total cáustico (TC)	Soma das concentrações de soda livre mais aluminato de sódio
Total alcalino (TA)	Concentração de soda livre, aluminato de sódio e carbonato de sódio
A	Concentração de alumina
T	Temperatura
Ratio	Razão entre duas concentrações.
Hidrato	Produto precipitado nos precipitadores: $\text{Al}(\text{OH})_3$ também chamado de alumina triidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou cristal de hidrato
Filter Aid	Auxiliar de filtração
Sílica reativa	SiO_2 presente na bauxita que reage com soda formando silicato de sódio

Repolpagem	Retorno do hidrato estocado para o processo de calcinação
SGA	“Smelter Grade Alumina”: alumina para redução
Wallpaper	Relatório interno com dados de produção da Refinaria
35A	Tanque de licor verde: da Filtração para prédio da Troca Térmica
45A	Tanque de licor verde: do prédio da Troca térmica para Precipitação
45E	Tanque de licor fraco: saída da precipitação
LTP	Fluxo de licor verde que alimenta a Precipitação
LXP	Fluxo de licor fraco que deixa Precipitação e retorna para área da Extração
Yield	Rendimento da Precipitação, o quanto precipitou de hidrato por litro de licor verde.
LIMS	Laboratory Information Management System

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
1.1. Descrição do Problema.....	15
1.2. Objetivos.....	17
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. Reservas de Bauxita e Mineralogia.....	18
2.2. Processo Bayer.....	20
2.3. A química da sílica no licor do Processo Bayer.....	26
2.3.1 Cinética de dissolução da sílica reativa.....	27
2.3.2 DSP.....	28
2.3.3. Sílica no Licor.....	29
2.3.4. Solubilidade da Sílica.....	30
2.3.5. Dessilicação no Licor Fraco.....	33
2.3.5 Formas de Sílica na Alumina.....	34
2.3.6. Efeito da Repolpagem de hidrato.....	37
2.3.7. Controle de Sílica na Alumina.....	37
3. Metodologia.....	39
3.1. Balanço de Massa.....	39
3.1.1. Análise de sílica solúvel no licor.....	40
3.1.2. Análise de turbidez do licor verde (g/kL).....	40
3.1.3. Análise de sílica no hidrato / alumina (%).....	41
3.2. Correlações entre variáveis.....	41
3.3. Ensaio em Laboratório.....	41
3.3.1. Área Superficial.....	41
3.3.2. Determinação de DSP em hidrato.....	42
3.3.4. Estocagem de semente.....	44
4. Resultados.....	45

4.1. Balanço de Massa.....	45
4.2. Correlações entre variáveis	48
4.2.1. Influência do Teor de Sílica Solúvel.....	48
4.2.2. Influência da turbidez do licor verde	50
4.2.3. Supersaturação da Sílica no Licor	54
4.3. Fatores de influência na formação de DSP no hidrato.....	55
4.3.1 Área superficial do hidrato	55
4.3.2. Estocagem de Semente.....	56
4.3.3. Concentração de Alumina.....	58
4.3.4. Efeito da Temperatura	62
4 Conclusões.....	63
5 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	65
6 Referências Bibliográficas	68

1. Introdução

O consumo de alumínio no mundo e no Brasil vêm crescendo nos últimos 15 anos a taxa média de 4,0% e 7,3% por ano respectivamente, de acordo com estudo realizado pela ABAL (2012). Mesmo frente ao cenário econômico mundial de crises financeiras e crescimento reduzido, é esperado que o mercado de alumínio continue em expansão nos próximos anos.

Apesar da crescente demanda por alumínio, a exigência por metais de alta pureza é cada vez maior, visto que o emprego deste de tipo produto é voltado para aplicações mais nobres e de maior valor agregado no mercado (VELOSO, 2007)

A produção de alumínio metálico ocorre através de um processo eletrolítico chamado redução, onde a alumina (Al_2O_3) dissolvida em um banho eletrolítico sofre reação de eletrólise formando alumínio líquido.

O metal obtido contém algumas impurezas metálicas provenientes principalmente das matérias-primas alumina e anodo, que devem ser controladas em determinados níveis para não ultrapassar os limites de especificação do produto final, seja metal de alta pureza ou ligas metálicas. A presença de outros metais no alumínio pode alterar suas características físico-químicas, como por exemplo: ponto de fusão, peso específico, resistência a tração, ductilidade, condutividade elétrica e térmica, entre outros (ABAL, 2007).

Os principais elementos que alteram a pureza do metal, que pode variar de 99,0% a 99,5%, são ferro e silício. Seus teores determinam o valor do grau do metal comum no mercado. A obtenção de metal com maior pureza (99,5% - 99,9%), a um custo mais elevado, é necessária quando se requer alta condutividade elétrica ou elevada resistência a corrosão (ABAL, 2007).

A presença de silício impacta negativamente em ductilidade, conformabilidade e condutividade do metal (ABAL, 2007). Alumina com teor de SiO_2 de 0,015% contribui em aproximadamente 135 ppm no metal. Produtores de metal de alta pureza exigem alumina com teor de SiO_2 menor que 0,009%. Alumina com teores acima de 0,017% de SiO_2 pode ser rejeitada por determinados clientes. Para atender a necessidade deste tipo de cliente, as Refinarias de Alumina devem conhecer e controlar as fontes de sílica no produto (LINDSAY, 2005).

Estudos mostram que o teor de sílica na alumina está associado a alguns fatores como (ROACH, 2003):

- concentração de silicato de sódio no licor verde, denominado na indústria como sílica solúvel, resultado do processo de dessilicação que ocorre na extração, início do Processo Bayer;
- concentração de sólidos (residual de lama) no licor verde;
- precipitação de DSP (produto de dessilicação) no hidrato.

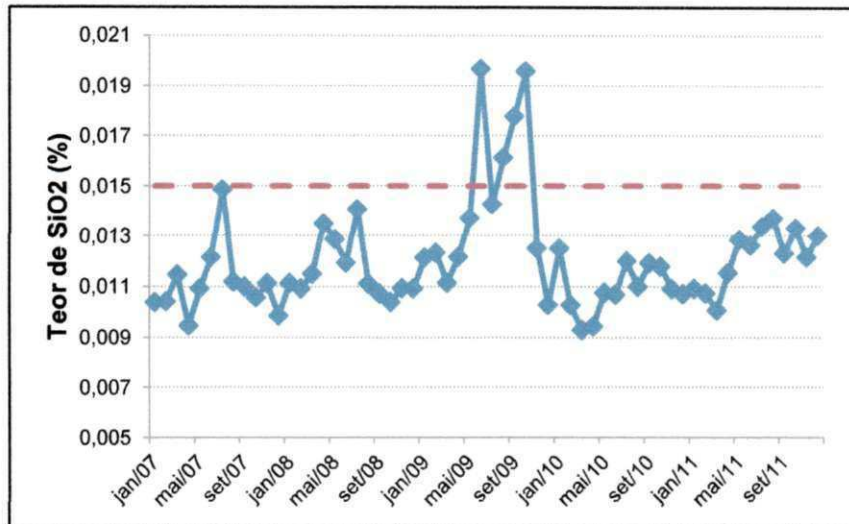
Dentre estes principais fatores, os dois primeiros são controláveis, já para o terceiro fator não tem-se um pleno conhecimento das variáveis de processo.

1.1. Descrição do Problema

O teor de sílica na alumina produzida na Alumar é cerca de 0,011%, o que atende as necessidades de seus clientes na produção de metal de alta pureza. Valores acima de 0,015% comprometem a qualidade e a produção de metal de alta pureza não é atendido, levando a um certo prejuízo, pois possui maior valor agregado.

A Figura 1 apresenta a variação do teor de sílica presente na alumina entre 2007 e 2011. No período de junho a outubro de 2009 o teor de sílica ultrapassou o limite máximo de 0,015% chegando a valores de 0,020%. Foi possível identificar que neste período a sílica em excesso ocorreu na área da Precipitação. O principal fenômeno ocorrido foi o de precipitação de DSP (produto de dessilicação) no hidrato, como consequência dos distúrbios ocorridos no processo de partida da segunda unidade da Refinaria durante processo de expansão.

Figura 1: Teor de Sílica na Alumina



Fonte: Dados históricos de planta

Além do distúrbio ocorrido nas variáveis de processo, como principalmente concentração de alumina no licor e temperatura, a falta de conhecimento e a ausência de estratégias impactaram no atraso da identificação e solução do problema logo no início.

O DSP uma vez precipitado na superfície do hidrato age como semente acelerando a cinética de reação. Com isso, o processo de contenção e descontaminação de DSP no hidrato torna-se mais difícil.

Outros fatores que também contribuem para o teor de sílica na alumina são a concentração de sílica solúvel no licor verde, que depende do processo de dessilicação na área de Digestão e também o teor de sólidos (turbidez) no licor verde após processo de filtração, pois o residual de lama contém compostos de silício.

Por isso, além de controlar a dessilicação da digestão e manter baixa turbidez de sólidos no licor verde, é muito importante que cada Refinaria conheça as condições na área de Precipitação que levam a formação de DSP no hidrato.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo conhecer e analisar o processo de contaminação de sílica na alumina e seus principais fatores de influência, com foco na área da Precipitação, devido ao pouco conhecimento do assunto até então.

1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Compreender a química da sílica (SiO_2) no licor do Processo Bayer;
- Realizar balanço de massa para SiO_2 na área da Precipitação;
- Verificar os efeitos das principais variáveis de controle na área da Precipitação que influenciam na contaminação de sílica no produto;
- Determinar correlações entre tais variáveis, estabelecer limites e propor novas estratégias para o controle de sílica na Precipitação;
- Melhorar a previsibilidade da sílica para clientes.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Reservas de Bauxita e Mineralogia

A maior parte das reservas de bauxita no mundo localizam-se em regiões tropicais e sub-tropicais, sendo em 3 principais tipos de clima: tropical (57%), mediterrâneo (33%) e o sub-tropical (10%). Aproximadamente 68% das reservas mundiais de bauxita se concentram em 4 países, sendo: Austrália (37%), Guiné (12%), Jamaica (10%) e Brasil (9%) (AUTHIER-MARTIN et. al, 2001). No Brasil, o estado do Pará detém a maior parte com cerca de 75% das reservas totais no país e Minas Gerais cerca de 16%. (QUARESMA, 2009). A Alumar atualmente recebe o minério de bauxita, via navios, de duas fontes, Juruti e Trombetas, ambas localizadas no estado do Pará.

Bauxita é o produto final de milhões de anos de intemperismo agressivo de silicatos de alumínio primário e minerais de argila, resultando na dissolução de compostos de sílica, ferro e outros constituintes minerais. A constituição química varia de acordo com a geologia dos depósitos e sua localização geográfica. A Tabela 1 mostra a constituição de bauxitas de regiões tropicais (AUTHIER-MARTIN et. al, 2001).

O minério de bauxita contém no geral aproximadamente 50% de alumina (Al_2O_3), que, de acordo com a estrutura do hidróxido, pode ocorrer nas formas de: gibsitita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou diáspora ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (BELAYAEV, 2010). A gibsitita é o mineral predominante em bauxitas de reservas geologicamente jovens de clima tropical, sendo boemita e diáspora predominante nas bauxitas de reservas mais antigas, época Mesozóica (HUDSON, et. al., 2005). O restante do minério é composto por impurezas e umidade. As principais impurezas presentes na bauxita são minerais compostos de silício, ferro e titânio (JAMIALAHMADI et al. 1998; BELAYAEV, 2010). Os principais compostos de silício são caulinita, haloisita e quartzo sendo a hematita e goetita os principais minerais ferrosos presentes na bauxita (BELAYAEV, 2010). A Tabela 2 apresenta a composição dos principais compostos da bauxita para alguns países produtores.

Tabela 1: Composição mineralógica de bauxitas tropicais

Elementos	Mineral	Composição Química
Maioria		
Alumínio	Gibbsite	$Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
	Boemite	$AlOOH$ ou $Al_2O_3 \cdot H_2O$
Silício	Quartzo	SiO_2
	caulinita/ haloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Ferro	Hematita	Fe_2O_3
	Goetite	$(Fe, Al)OOH$ ou $(Fe, Al)_2O_3 \cdot H_2O$
Titânio	Anatase	TiO_2
	Rutilo	TiO_2
Minoria		
Carbono	Carbono orgânico	Material húmico
Fósforo	Wavellita	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$
	Crandalita-H	$CaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
Cálcio	Calcita	$CaCO_3$
	Crandalita-H	$CaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
Potássio	Ilita	$KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$
Manganês	Litioforita	$(Al, Li)MnO_2(OH)_2$
Magnésio	Magnesita	$MgCO_3$
	Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Sódio	Dawsonita	$NaAlCO_3(OH)_2$
Estrôncio	Celestita	$SrSO_4$
Enxofre	Woodhouseite	$CaAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$
	Pirita	FeS_2
Zinco	Ganita	$ZnAl_2O_4$
Crômio	Cromita	$FeCr_2O_4$
Vanádio	Schubnelite	$Fe_2(V_2O_8) \cdot 2H_2O$
Zircônio	Zircão	$ZrSiO_4$

Fonte: AUTHIER-MARTIN et. al, 2001

Tabela 2: Composição de Bauxita de algumas reservas no mundo (%)

Local	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Minerais Al_2O_3 / SiO_2
Estados Unidos	50-55	11-13	2-6	3-4	gibbsite, caulinita, quartzo
Rússia	51-56	16-20	6-9	2-2,8	boemite, gibbsite, caulinita
República de Komi	45-50	5-12	25-30	2-5	boemite, chamosita
Cazaquistão	41-46	10-13	15-16	1,8-2,2	gibbsite, boemite, caulinita
Austrália	54-55,5	5-6	11-14	-	gibbsite, boemite, caulinita
China	68,7	9,07	5,22	3,32	diaspora, ilita
Brasil ¹	45-55	0-15	5-30	0-6	Gibbsite, caulinita

Fonte: RAYZMAN et. al., 2003, p. 47

¹ Fonte: QUARESMA, 2009

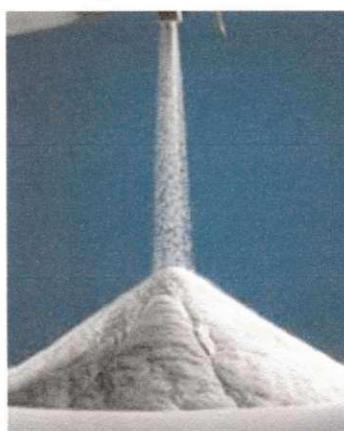
A mineralogia da bauxita tem grande influência na eficiência do Processo Bayer e na qualidade da alumina produzida. Bauxitas tipo gibbsítica apresentam custos mais baixos no processo de refino uma vez que requerem pressões e temperaturas mais baixas que bauxitas do tipo boemita e diáspora (QUARESMA, 2009). O tipo e o teor do mineral de impureza presente na bauxita têm influência na qualidade final da alumina, com maior impacto nos compostos de ferro e silício.

2.2. Processo Bayer

O alumínio metálico não ocorre naturalmente, sendo necessário o processamento químico da bauxita para obtenção de alumina. Este processo químico é conhecido como refino e a técnica praticada atualmente é o Processo Bayer, patenteado em 1887 pelo austríaco Karl Joseph Bayer (ANDRADE, 2006).

A alumina, produto final após refino da bauxita, é um pó branco seco de consistência similar a areia fina de praia, como representado na Figura 2. Mais de 90% da alumina produzida no mundo é utilizada para produção de alumínio, sendo o restante empregado na fabricação de material abrasivo, refratário, na indústria química, cerâmica e de vidros (AUTHIER-MARTIN et. al, 2001).

Figura 2: Alumina

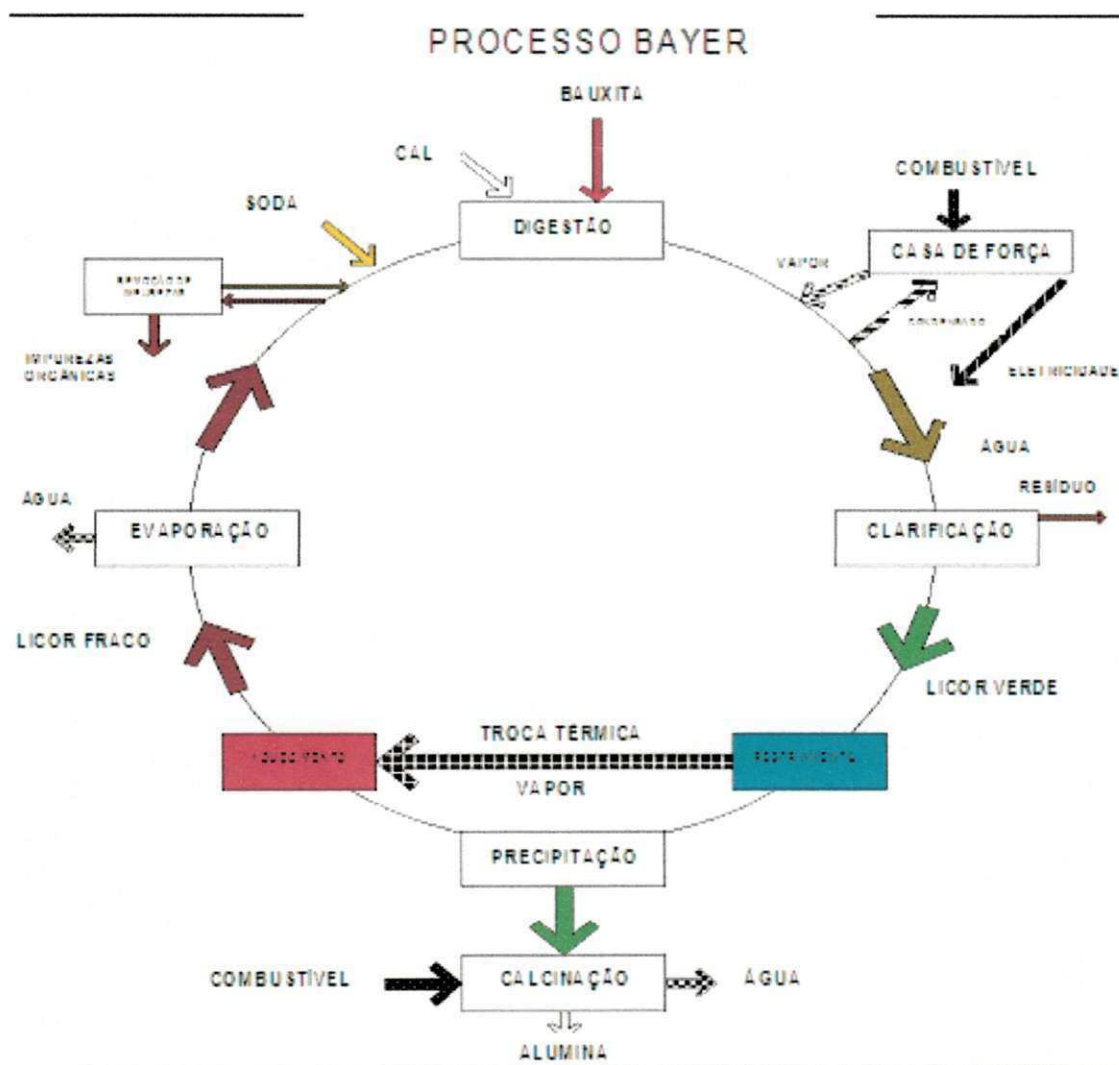


Fonte: ANDRADE, 2006

No Processo Bayer a alumina é extraída do minério de bauxita via processo hidrometalúrgico, através de solução cáustica aquecida. O Processo Bayer é dividido basicamente em três etapas, sendo: Digestão – Clarificação –

Precipitação, onde é obtido a alumina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como hidrato, e por fim a etapa de Calcinação. O fluxograma geral do Processo Bayer está representado na Figura 3.

Figura 3: Fluxograma Geral do Processo Bayer

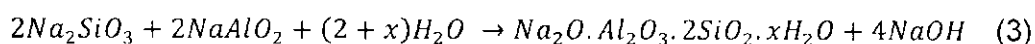
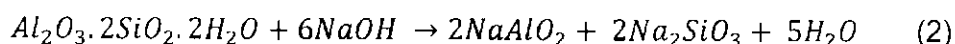


Fonte: ANDRADE, 2006

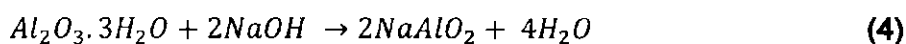
O minério é inicialmente moído com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas e facilitar a reação de extração que ocorre na área de Digestão.

Após a moagem, o minério juntamente com uma corrente de licor cáustico segue para tanques de estocagem sob agitação e aquecimento. É nesta etapa onde ocorre o processo de dessilicação, de fundamental importância para o controle de sílica na alumina.

Primeiramente, a sílica reage com a soda formando o silicato de sódio que é solúvel, representado na equação (2). Em seguida, ocorre a reação entre o silicato de sódio e o aluminato de sódio (equação 3) gerando o silicato de sódio e alumínio, $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (DSP), que é insolúvel e se trata da principal fonte de perda de alumínio no processo Bayer.



Na área de **Digestão**, a pasta é bombeada para bancada de digestores, tanques cilíndricos verticais, que em contato com licor cáustico e vapor ocorre a reação de extração da alumina presente na bauxita, representada na equação (4), a temperatura de aproximadamente 150 °C.

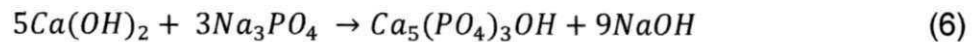


Nos digestores, as reações ocorrem à alta temperatura e pressão com objetivo de acelerar a cinética da reação de digestão. Essa temperatura é alcançada pela adição de vapor vivo fornecido pelas caldeiras. O tempo de residência na bancada de digestores é cerca de 30 minutos, tempo suficiente para que a solubilização de toda alumina disponível (reação mais rápida), e para as reações de dessilicação (reação mais lenta).

Demais minerais presentes na bauxita são inertes ao ataque cáustico permanecendo na forma sólida. Juntamente com o DSP, eles formam uma mistura chamada "lama vermelha", o resíduo do processo Bayer que posteriormente é descartado em lagos destinados ao armazenamento permanente do material.

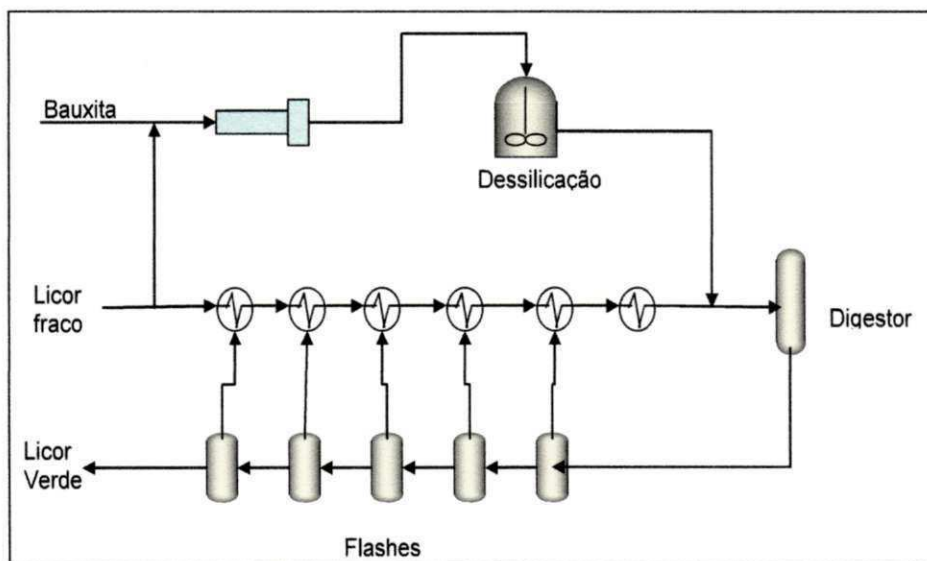
No último digestor, para reduzir a carga de material orgânico (compostos de carbonato e fosfato) na pasta, é adicionado solução de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para evitar contaminação do licor que pode levar a problemas na área de Filtração e a Precipitação.





Após bancada de digestores a pasta segue para processo de resfriamento e despressurização, via vasos de flash, onde parte da água presente no licor é evaporada por queda de pressão, diminuindo sua temperatura. O vapor gerado durante processo de flasheamento é utilizado para aquecer o licor fraco que está entrando no circuito da Digestão, representado na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma Geral da Digestão



Fonte: VELOSO, 2007

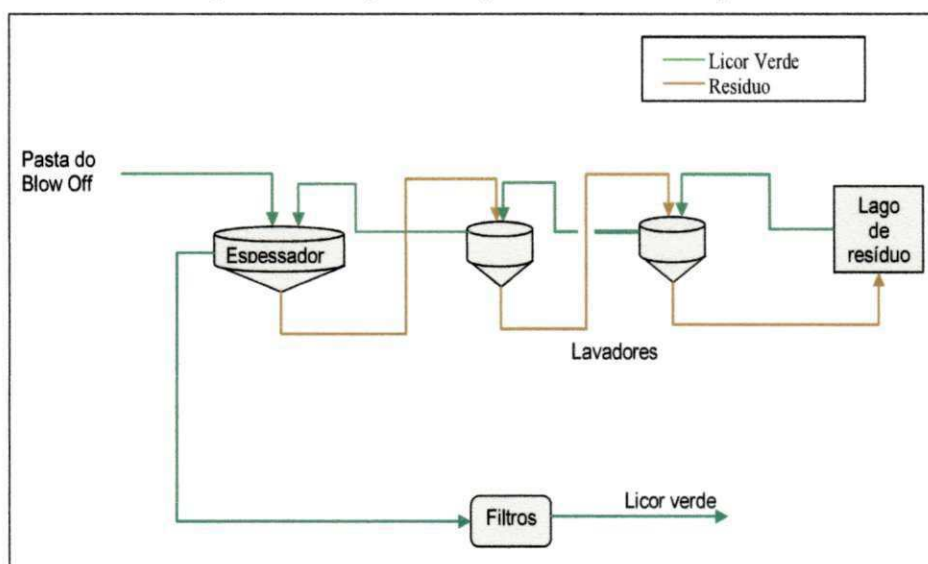
Após este processo, a pasta contém licor com alumina solubilizada em forma de aluminato de sódio (licor verde) e resíduo sólido (lama vermelha) que devem ser separados por processo de decantação e filtração na área da Clarificação.

De modo geral, área da **Clarificação** tem como principais etapas: Decantação, Lavagem de Lama e Filtração.

O processo de decantação ocorre em dois espessadores, que trabalham em paralelo, onde o objetivo é separar o máximo de resíduo do licor verde, para minimizar a carga para área de filtração. O transbordo contínuo (sobrenadante) dos espessadores passa por tanques de armazenagem antes de ser bombeado para área de filtração. A lama extraída no fundo dos espessadores é bombeada para tanques de lama e então para o primeiro lavador, passando por uma série de 6 Lavadores. Nesta etapa ocorre a recuperação do aluminato de sódio e da soda

cáustica presentes na lama, antes de ser enviado para o lago de disposição de resíduos. A lavagem é realizada em circuito contracorrente com o retorno da água do lago de resíduos. Um fluxograma simplificado da etapa de Clarificação pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Fluxograma simplificado da Clarificação



Fonte: VELOSO, 2007

O licor verde proveniente do overflow dos espessadores ainda contém certa concentração de sólidos, partículas mais finas que não sedimentaram, que precisa ser significativamente reduzida para não afetar qualidade da alumina com impurezas. Este processo ocorre na área da Filtração em filtros de alta pressão. O licor segue então para etapa de resfriamento na área de Troca Térmica antes de atingir a área de Precipitação.

Na etapa de troca térmica o licor verde que sai da Clarificação a aproximadamente 100 °C se resfria ao ceder energia ao licor fraco, que está voltando da Precipitação para a Digestão, aquecendo-o.

O licor verde após resfriado a aproximadamente 75 °C inicia o processo de **Precipitação** do aluminato de sódio solubilizado no licor em hidrato (alumina tri-hidratada). O processo de precipitação ocorre em tanques verticais dispostos em séries e divididos em bancadas. Nos precipitadores as partículas de hidrato, também denominadas cristais de hidrato, representado na Figura 6, precipitam, aglomeram e crescem em função da queda de temperatura, adição de semente,

tempo de residência e supersaturação O sistema de agitação mecânica mantém os sólidos de hidrato precipitados em suspensão no licor. A reação de precipitação é inversa a reação de digestão e está representada na equação 7:

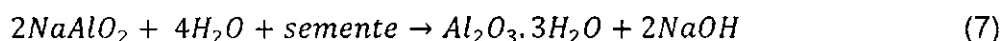


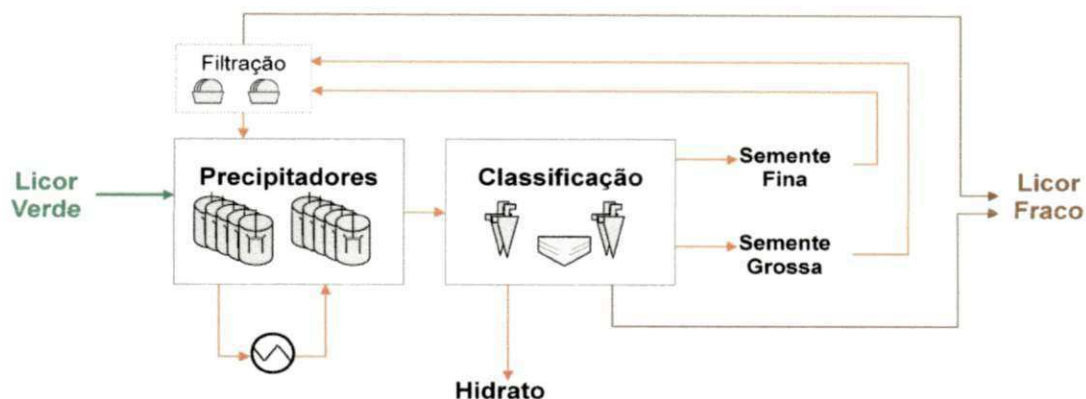
Figura 6: Cristal de hidrato



Fonte: HUDSON et al. 2005

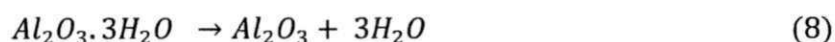
Após o último estágio de precipitação a pasta de hidrato é enviada para o circuito de classificação (ciclones), onde as partículas são separadas em duas frações, sendo a grossa bombeada para etapa de Calcinação e a fina direcionada para segunda etapa de ciclonagem onde serão classificadas em sementes fina e grossa que retornam para os precipitadores fornecendo área superficial para elevar o rendimento de precipitação. A semente antes de retornar para o circuito de precipitadores é filtrada em discos rotativos verticais, sendo o filtrado direcionado para os tanques de licor fraco de onde a maior parte retorna para área de Digestão passando antes por um processo de evaporação, a fim de eliminar todo excesso de água que entra no circuito como diluição. Outra parte do licor fraco gerado é utilizada internamente para controle de densidade nos sistemas de bombeamento. Um fluxograma simplificado do processo pode ser observado na Figura 7. Para elevar o rendimento da precipitação, a pasta de hidrato e licor passa por estágios de resfriamento intermediários.

Figura 7: Fluxograma simplificado da Precipitação



O hidrato segue para a etapa de calcinação, onde as moléculas de água são removidas do cristal, produzindo a alumina.

Antes de iniciar o processo de calcinação a polpa de hidrato passa por processo de lavagem em filtros tipo panela, com o objetivo de remover a solução cáustica ainda remanescente nos cristais de hidrato. A torta alimenta um tanque “pulmão” e através de um circuito de leito fluidizado segue para um forno vertical que opera com temperaturas da ordem de 1000 °C. Dessa forma, uma alumina de alta pureza, isenta de umidade ou moléculas de água de cristalização é produzida. A equação (8) representa o fenômeno de Calcinação.



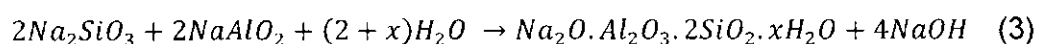
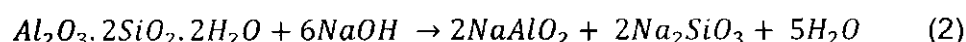
A alumina é armazenada em silos de estocagem antes de ser transportada via correias até área da Redução ou Porto, para exportação. A alumina é a matéria-prima para o processo de redução denominado Hall-Heroult no qual alumínio metálico é produzido.

2.3. A química da sílica no licor do Processo Bayer

Os compostos de silício presentes na bauxita ocorrem principalmente como caulinita e haloisita, minerais do grupo *caolin* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) e quartzo em menor quantidade. A dissolução do quartzo varia de acordo com o tipo de bauxita processada, gibsítica ou bohemítica, sendo a primeira desprezível, pois ocorre a

baixas temperaturas e maior na segunda devido a altas temperaturas de digestão (WHITE et. al, 1989).

Estes compostos de sílica se dissolvem em soda cáustica na área da digestão formando silicato de sódio solúvel (Na_2SiO_3), que reage então com o aluminato de sódio (NaAlO_2) presente no licor formando o produto de dessilicação ou DSP ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), representada nas equações (2) e (3).



Todo mineral de sílica que reage com soda cáustica no processo de digestão é denominada sílica reativa, sendo um importante parâmetro de qualidade na bauxita, pois é um dos fatores que determina o consumo de soda como matéria-prima devido a perda de soda na formação do DSP. O processo de dessilicação também determina o teor de sílica solúvel no licor, que não precipitou como DSP, o que impactará no teor de sílica no produto final (WHITE, et. al., 1989). O teor de sílica reativa presente na bauxita depende de sua formação mineralógica.

A pasta de bauxita após processo de digestão segue para a etapa de clarificação, para separação do resíduo e licor verde, que então segue para área de precipitação, onde é obtido o hidrato para posterior calcinação. As áreas de clarificação e precipitação também influenciam no teor de sílica na alumina. Na entrada do processo de Precipitação, o licor verde contém uma concentração residual de finas partículas de lama que em condições normais pode variar até 10 g/kL.

2.3.1 Cinética de dissolução da sílica reativa

Na área de Digestão, o processo de dessilicação ocorre nos tanques de estocagem de pasta de bauxita e nos digestores. A cinética da reação de dissolução da caulinita presente na bauxita em licor cáustico, segundo estudos realizados por (WHITE et al.1989), é afetada por:

- Temperatura: principal fator na taxa de dissolução da caulinita, sendo a energia de ativação cerca de 90 KJ/mol.

- Concentração de soda livre: outro fator importante, estudos mostraram uma relação de primeira ordem;

- Mineralogia da sílica reativa: refere-se ao tipo de mineral que define sua reatividade e tamanho de partícula.

Para uma estrutura cristalina mais desordenada e de maior área superficial mais rápida será a taxa de dissolução. Os principais tipos são haloisita e caulinita. A haloisita sendo mais fina e em formato de tubos se dissolve mais rápido que a caulinita, mais grosseira e em formato de placas.

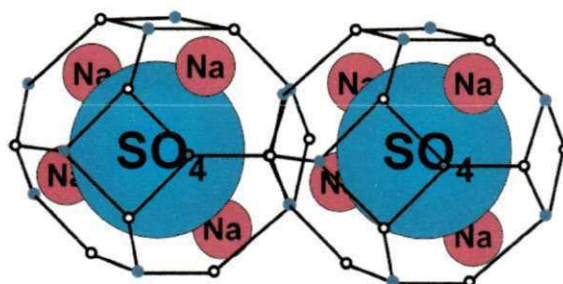
O efeito da concentração de alumina (Al_2O_3) também foi avaliado por White et. al. (1989), sendo que quanto maior a concentração de alumina, para um mesmo teor cáustico, menor é a concentração de soda livre no licor, reduzindo assim a taxa de dissolução da sílica reativa.

2.3.2 DSP

Após processo de dissolução da sílica reativa presente na bauxita, ocorre a precipitação de DSP, fazendo parte da lama (resíduo da bauxita). A vantagem da formação de DSP é a remoção da sílica solúvel no licor que impacta diretamente no teor de SiO_2 na alumina. E as desvantagens são a perda de soda e alumina no resíduo (WHITE, et. al. 1989)

A forma mais comum de DSP, via processos a baixa temperatura, possui estrutura de sodalita, com fórmula geral $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{X} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ onde X é um ânion como SO_4^{2-} , 2Cl^- , CO_3^{2-} , $2\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 2OH^- . O precipitado de DSP é composto por uma série de tetraedros de silicatos (SiO_4^{4-}) e aluminatos (AlO_4^{5-}) ligados alternadamente formando um octaedro. A soda é incorporada na estrutura para balancear a carga negativa do aluminato, que se torna $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Devido à geometria da estrutura, que apresenta um espaço interno no octaedro, um ânion presente no licor é incorporado na mesma completando a sodalita, conforme representado na Figura 8.

Figura 8: Estrutura tipo sodalita do DSP



Fonte: WHITE et al. (1989)

Segundo estudos, a nucleação de DSP forma partículas muito finas, cerca de 2 - 5µm, porém se a concentração de sílica em solução é maior que 2 g/L, DSP também pode precipitar de forma homogênea. O precipitado então cresce de forma lenta e progressiva, formando incrustações nas paredes de tubulações, principalmente na área de licor fraco, onde a baixa concentração de alumina eleva supersaturação da sílica em solução favorecendo o processo de precipitação (WHITE, et. al. 1989)

2.3.3. Sílica no Licor

O produto de dessilicação (DSP) formado na digestão é eliminado junto com a lama de resíduo após processo de sedimentação. O silicato de sódio em solução, que não foi precipitado, presente no licor verde entra na área da Precipitação e é um dos fatores que influencia no teor de sílica no hidrato.

O teor de sílica no licor depende do processo de dessilicação na Extração e os fatores que influenciam neste processo são:

- Cinética de dissolução da sílica reativa: Temperatura, concentração cáustica e tipo de mineral.
- Tempo de residência nos tanques de estocagem de pasta de bauxita

Quanto maior a taxa formação de DSP, menor será a concentração de sílica solúvel no licor e menor será o teor na alumina.

A supersaturação da sílica no licor é fortemente dependente da concentração de alumina no licor verde e pode ser expressa como $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]^2$, de acordo com estudos realizados por Roach (2003.) No licor fraco, após etapa

de precipitação, a supersaturação da sílica aumenta consideravelmente devido a menor concentração de alumina em solução.

2.3.4. Solubilidade da Sílica

Após área de Digestão, a sílica em solução que não precipitou completamente em forma de DSP, ainda reage com aluminato de sódio presente no licor formando DSP em outras áreas do Processo Bayer com maior supersaturação, dentre eles no hidrato na área de Precipitação, contaminando o produto final, e também nos tubos dos aquecedores a paredes de vasos e linhas impactando em eficiência de troca térmica na área da evaporação. Por isso é importante conhecer o comportamento da solubilidade da sílica no processo Bayer (WHITE, et. al. 1989).

A solubilidade da sílica no licor é dependente da concentração cáustica, de alumina e da temperatura. A Tabela 3 apresenta correlações publicadas por pesquisadores para a solubilidade de equilíbrio da sílica em licor.

Tabela 3: Correlações publicadas para Solubilidade de equilíbrio da Sílica

Autor (ano)	Correlação	Range de Aplicabilidade
Adamson et al. (1964)	$C^* = 0.000026 [\text{Na}_2\text{O}][\text{Al}_2\text{O}_3]$	Desconhecido
Cresswell (1984)	$C^* = 0.1587 - 6.058 \times 10^{-4} T - 2.078 \times 10^{-3} [\text{Na}_2\text{CO}_3] + 9.156 \times 10^{-6} [\text{Na}_2\text{CO}_3]^2 + 9.509 \times 10^{-6} T$	T = 107–227 K [NaOH] = 128 kg/m ³ [Na ₂ CO ₃] [Al ₂ O ₃] = 117 kg/m ³
Hewett et al.(1987)	$C^* = 1.44 \times 10^{-5} [\text{Al}_2\text{O}_3]^2 + 1.85 \times 10^{-4} T + 2.97 \times 10^{-4} [\text{NaOH}]$	T = 55–187 K [NaOH] = 50–190 kg/m ³ [Al ₂ O ₃] = 45–180 kg/m ³
Leiteizen (1972)	$C^* = 1.28 \times 10^{-5} [\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{Al}_2\text{O}_3]$	Desconhecido
Oku and Yamada (1971)	$C^* = 2.7 \times 10^{-5} [\text{Na}_2\text{O}] [\text{Al}_2\text{O}_3]$	T = 100–180 K [NaOH] = 11–195 kg/m ³ [Al ₂ O ₃] = 60–180 kg/m ³

Fonte: JAMIALAHMADI (1998)

Estudos posteriores foram realizados por White et. al (1989), utilizando licor de planta e por Jamialahmadi et al. (1998), utilizando método de redes neurais para ajustar o modelo a dados experimentais. Ambos os trabalhos tinham o objetivo de avaliar os principais parâmetros que determinam a solubilidade da sílica no licor.

Segundo White et. al. (1989) o parâmetro de maior influência é a concentração de alumina, sendo a relação geral expressa na equação 9 e a validação dos resultados representada na Figura 9.

$$SiO_2 = -0,074 + 1,2.10^{-5} .A^2 + 4,82.10^{-4} .T (^{\circ}C) + 6,3.10^{-4} .FC \quad (r^2 = 0.963) \quad (9)$$

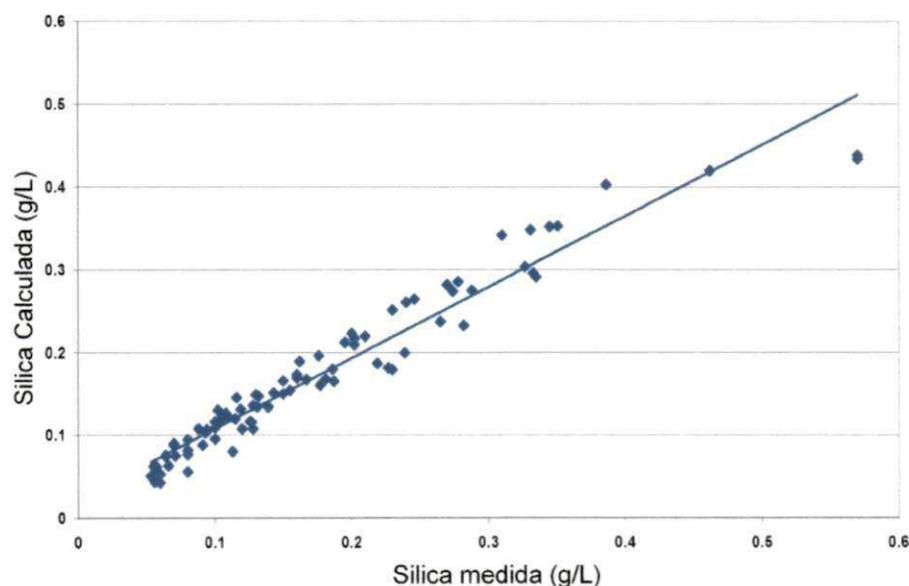
Onde:

A = concentração de alumina (g/L)

T = Temperatura ($^{\circ}C$)

FC = concentração de soda cáustica (g/L)

Figura 9: Validação da equação de solubilidade da sílica



Fonte: WHITE et al., 1989

De acordo com White et. al. (1989), o termo dominante no equilíbrio da sílica é a alumina, sendo a temperatura e a concentração de soda cáustica livre (free caustic) de menor influência, podendo a equação (9) ser aproximada para correlação representada na equação (10).

$$SiO_2 \approx 0,045 + 1,75.10^{-5} .A^2 \quad (10)$$

A supersaturação da sílica mostrada na equação (11) é consequência da relação simplificada representada na equação (10).

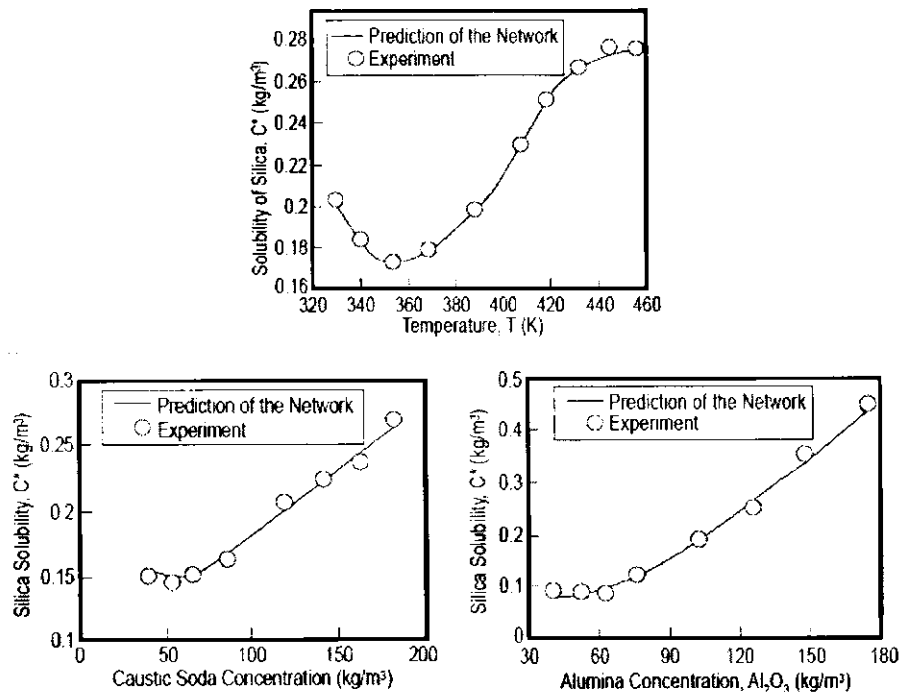
$$[SiO_2]/[Al_2O_3]^2 \quad (11)$$

Como resultado desta relação entre solubilidade da sílica e alumina (A^2), Roach (2003) sugere a ocorrência de uma possível complexação entre sílica e alumínio em solução formando um complexo com dois átomos de alumínio e um de silício.

Outra observação sobre esta dependência é relativa ao aumento da supersaturação da sílica no licor à medida que ocorre precipitação de alumina na área de Precipitação. Por esta razão, com o aumento da supersaturação da sílica ocorre formação de incrustação nos aquecedores de licor fraco.

Já o método de redes neurais para determinação da solubilidade da sílica no licor, desenvolvido por JAMIALAHMADI (1998), obteve como fator de maior influência a temperatura, sendo concentração de alumina e cáustica com efeitos pouco menores, conforme observado na Figura 10.

Figura 10: Efeito da Temperatura, Conc. Soda e Alumina na solubilidade da Sílica - Método de Redes Neurais



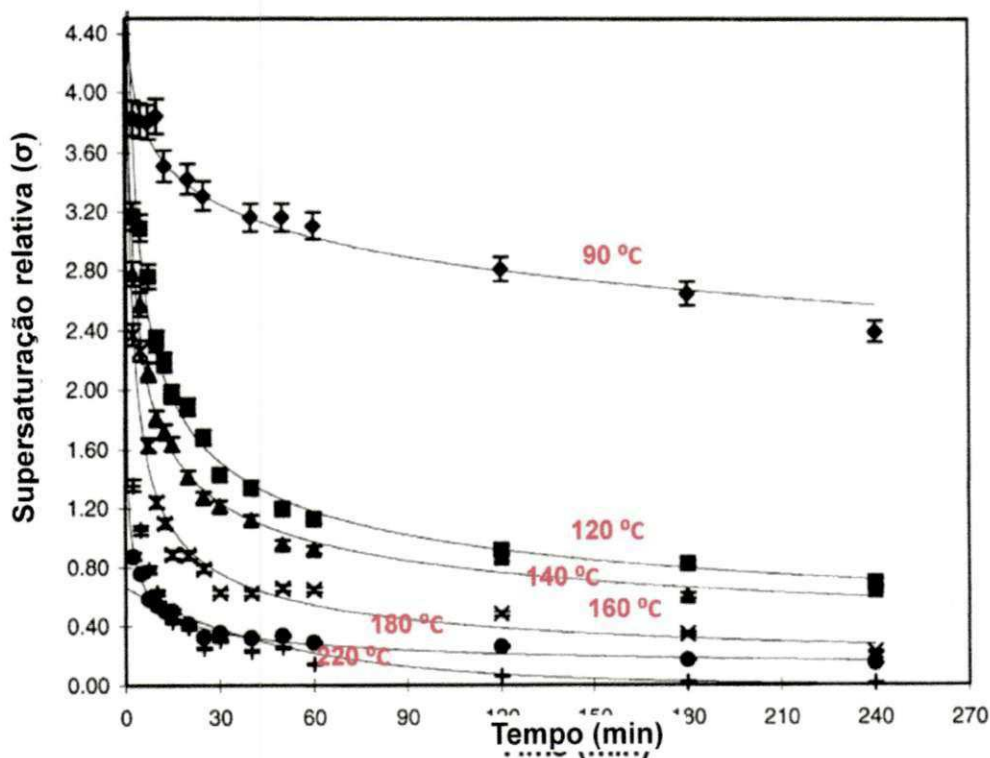
Fonte: JAMIALAHMADI (1998)

2.3.5. Dessilicação no Licor Fraco

O licor fraco, após a etapa de precipitação, contém baixa concentração de alumina e retorna à área de Digestão passando antes por uma etapa de aquecimento (área de Troca térmica) e evaporação para eliminar o excesso de água que entrou no processo. Nesta etapa ocorre a dessilicação do licor, ou seja, precipitação de sódio aluminosilicato (DSP), formando camadas de incrustação nas paredes de equipamentos e linhas e principalmente dentro dos tubos dos aquecedores de licor, impactando em queda de performance de troca térmica.

Estudos realizados por BARNES et. al. (1998) mostram que a temperatura tem grande influência na cinética de dessilicação do licor fraco na área de troca térmica, sendo seu efeito muito maior em relação ao da solubilidade. A Figura 11 mostra o efeito da temperatura durante reação de dessilicação, sendo que a supersaturação da SiO_2 no licor diminui rapidamente a medida que ocorre a precipitação de DSP em temperaturas mais elevadas.

Figura 11: Efeito da Temperatura na supersaturação da SiO_2 durante reação de dessilicação



Fonte: BARNES et. al. 1998

2.3.5 Formas de Sílica na Alumina

Segundo Roach (1996) há potencialmente várias fontes e formas de sílica na alumina, que são:

- sílica proveniente de partículas residuais de lama;
- sílica co-precipitada com hidrato;
- sílica presente como DSP precipitada no hidrato ou em partículas isoladas;

Além destas ainda pode ocorrer contaminação via repolpagem¹ de hidrato com resíduos de quartzo proveniente de solo que entra em contato durante manuseio do hidrato estocado em silos infláveis.

4.4.1. Partículas residuais de lama

O licor verde que alimenta a Precipitação contém certa concentração de partículas residuais de lama que passam através do tecido filtrante na área de Filtração. A concentração pode variar de acordo com o tipo e condição operacional do filtro e também com o tipo do meio filtrante (tecido).

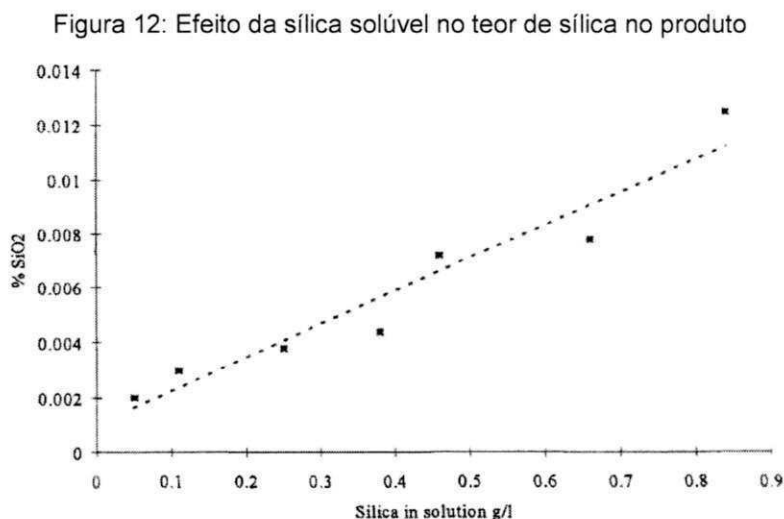
Da concentração residual do licor verde após filtração, somente 20% é referente à lama (Roach, 1996) sendo o restante residual de filter-aid, composto utilizado como auxiliar de filtração. Filter aid, um composto a base de tri-cálcio aluminato (TCA), é utilizado para manter taxa de filtração constante, mantendo a porosidade da torta e assim evitando que a camada de lama compacte sobre o tecido filtrante aumentando a resistência de filtração (HUILING, 2002). Logo, quando eventos de turbidez elevada no licor verde ocorrem, o teor de cálcio na alumina é a impureza maior impactada, sendo sílica e ferro em menores proporções.

4.4.2. Co-precipitado de sílica

Estudos realizados por Roach (1996) mostram que a quantidade de sílica (SiO_2) que precipita juntamente com o processo de precipitação de hidrato

¹ Repolpagem de hidrato é o processo de retorno ao processo do hidrato estocado em pátios ou silos infláveis

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é menor que 0,1% em relação à sílica em solução. Em um experimento laboratorial, realizado por Roach (1996), utilizando licor sintético, é observada uma relação linear diretamente proporcional entre concentração de sílica em solução e teor de sílica precipitada no hidrato, como mostrado na Figura 12. Comparando a concentração de sílica no licor verde e fraco não pode ser observada nenhuma diferença significativa.



Fonte: ROACH, 2003

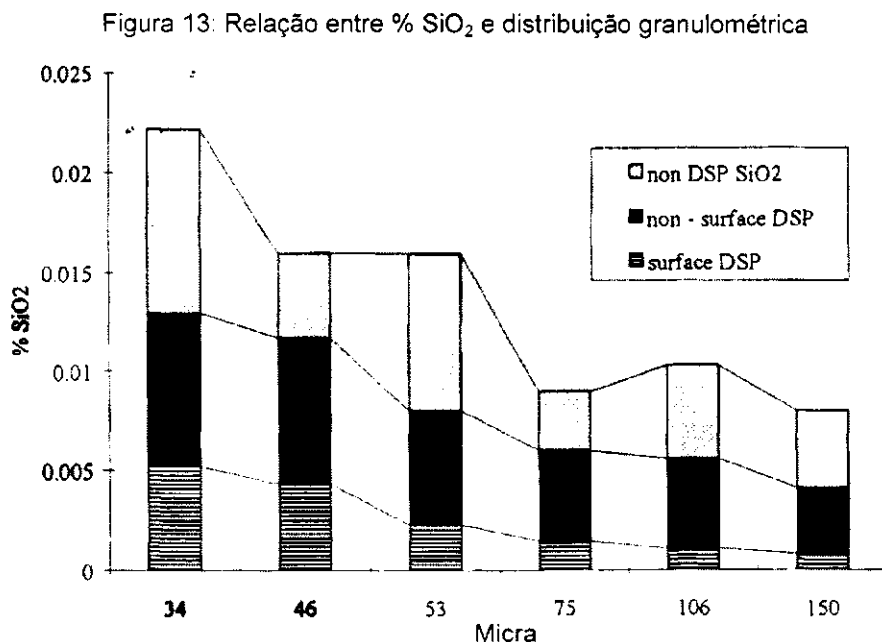
4.4.3. Sílica no hidrato via DSP

A maior parte de contaminações por sílica na alumina é devido a DSP, que precipita na semente de hidrato na área de classificação, especialmente nos espessadores de hidrato. A precipitação de DSP depende de determinados fatores que favorecem sua cinética de formação. Segundo Roach (1996) são eles:

- Área superficial: a taxa de precipitação de DSP é diretamente proporcional à área superficial específica do hidrato (ROACH, 1996; WHITE et. al, 1989). Como a semente fina possui a maior área superficial do circuito ocorre precipitação de DSP na superfície da semente que é processada nos espessadores e em tanques de estocagem de semente.

Análises de DSP no cristal de hidrato foram realizadas por Roach (1996) a fim de conhecer o perfil do teor de sílica de acordo com a distribuição granulométrica das partículas de hidrato. Basicamente, duas análises foram feitas

para determinar o teor de DSP (superficial ou total) e SiO₂ total. Na Figura 13 estão representados os resultados do teor de sílica para diferentes frações granulométricas e classificadas como DSP superficial, DSP total, SiO₂ total.



Fonte: ROACH, 2003

Para fração mais fina, 34µm, tem-se aproximadamente 0,023% de SiO₂ total, sendo 0,013% composto por DSP total e destes 0,005% de DSP superficial. O percentual de DSP para esta fração é cerca de 56% do total de SiO₂ presente na partícula de hidrato. Analisando a fração mais grossa, 150µm tem-se cerca de 0,013% de SiO₂ total sendo que menos de 0,005% é correspondente a DSP total e destes cerca de 0,001% é referente à DSP superficial.

- Temperatura: o efeito da temperatura na taxa de precipitação de DSP é similar a encontrada em estudos de dessilicação, sendo a reação controlada pela taxa de reação química na superfície. Alta temperatura favorece a cinética de precipitação uma vez já iniciada a reação na presença de semente de DSP, porém eleva a solubilidade da sílica diminuindo a supersaturação.

- Concentração cáustica e de alumina: normalmente plantas que trabalham com elevada concentração cáustica apresentam também elevada concentração de alumina. Esta condição desfavorece a precipitação de sílica como DSP no hidrato devido à baixa supersaturação da sílica em solução, conforme relação de

solubilidade fortemente dependente da concentração de alumina em solução ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ²)

- Semente de DSP: uma vez precipitada na superfície do hidrato a semente de DSP acelera a taxa de precipitação de sílica.
- Presença de catalisadores: determinadas impurezas presentes no licor, tais como sulfato, favorecem a taxa de formação de DSP.

A presença de DSP na superfície do cristal de hidrato além de elevar o teor de impureza no produto final também interfere negativamente na taxa de precipitação de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ devido a diminuição de área superficial livre

2.3.6. Efeito da Repolpagem de hidrato

Para gerenciar o inventário de hidrato, algumas Refinarias adotam a estratégia de estocar hidrato em pátios, sendo posteriormente retomado ao processo via Repolpagem. Este processo é necessário para manter o inventário de hidrato nos tanques da Precipitação dentro do limite de controle quando ocorrem desbalanços entre as produções da digestão e calcinação.

A estocagem é feita em pátios cobertos ou silos infláveis, sendo que neste último pode ocorrer contaminação com o solo durante processo de manuseio do material. Com isso o hidrato contaminado que é retomado de volta ao processo contém elevado teor de sílica proveniente do solo (areia - quartzo).

Durante o processo de repolpagem de hidrato possivelmente contaminado o monitoramento do teor de sílica na Precipitação é extremamente importante, definindo a taxa de material repolpado bem como a possível necessidade de utilizar um blend com material não contaminado para amortecer o impacto em qualidade.

2.3.7. Controle de Sílica na Alumina

Como apresentado, a sílica na alumina depende basicamente do controle de 3 áreas do Processo Bayer sendo:

Digestão: responsável pelo controle de dessilicação que irá determinar o teor de sílica em solução no licor;

Clarificação: responsável pela performance de filtração que irá determinar a concentração de sólidos residuais no licor;

Precipitação: responsável principalmente pelas condições de formação de DSP no hidrato.

O grau de impacto no teor final de sílica de cada um destes fatores não é bem conhecido dentro do Processo Bayer na Alumar, além dos fatores e seus limites dentro da Precipitação que influenciam na formação de DSP no hidrato.

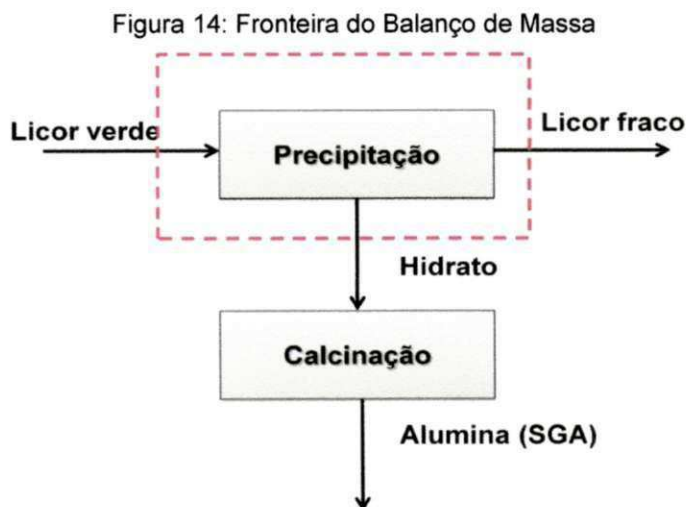
3. Metodologia

A metodologia para o estudo da incorporação de sílica na alumina foi dividido basicamente em três partes, sendo:

- 1) Balanço de Massa para composto SiO_2 na Área de Precipitação
- 2) Correlações de variáveis utilizando dados de planta
- 3) Ensaios em laboratório para avaliar a influência de variáveis

3.1. Balanço de Massa

Para analisar o comportamento de algumas variáveis, primeiramente, foi realizado um balanço de massa específico na área da Precipitação (Figura 14), onde ocorre a incorporação de sílica no produto como contaminante, durante o processo de formação do cristal de hidrato. O teor de sílica na alumina e no hidrato é igual, visto que no processo de calcinação ocorre somente a liberação das três moléculas de água da estrutura cristalina do hidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) formando a alumina (Al_2O_3), não ocorrendo nenhuma entrada de compostos de silício.



Para realização do balanço de massa as seguintes análises foram consideradas: sílica solúvel no licor (g/L), teor de sílica no hidrato (%) e teor de sílica nos sólidos residuais do licor verde (%).

3.1.1. Análise de sílica solúvel no licor

A concentração de sílica solúvel (g/L) no Licor Verde é feita diariamente no tanque de estocagem na entrada da Precipitação, bem como demais impurezas inorgânicas presentes no licor (sódio, ferro, cálcio, gálio, fósforo). Esta análise é feita via Espectrofotômetro de Plasma Indutivamente Acoplado – ICP.

Análises de sílica solúvel no licor fraco foram realizadas conforme procedimento laboratorial interno Alumar entre Março e Abril de 2012, uma vez ao dia, somente para obter dados para o balanço de massa da sílica na Precipitação.

Procedimento: A amostra é digerida com solução de ácido nítrico 1:1. Em seguida é agitada com o intuito de eliminar o CO₂ produzido na reação do licor com o ácido. Após essa preparação, as amostras são diluídas com água deionizada, adicionado solução de cobalto 200 mg/L. Elas então são conduzidas ao ICP para serem correlacionadas com uma curva de calibração previamente preparada.

3.1.2. Análise de turbidez do licor verde (g/kL)

A concentração de sólidos (turbidez) no licor verde pós-etapa de filtração é analisada rotineiramente a cada 4 horas para acompanhamento da performance dos filtros. A amostra após coleta é filtrada e seca em estufa 60 °C é pesada para determinação da concentração de sólidos.

O teor de sílica (%) nos sólidos residuais do licor verde foi caracterizado para algumas amostras coletadas no mês de março e abril de 2012.

Procedimento:

- Coletada amostra de 10 L de licor verde;
- Amostra filtrada em membrana filtrante "Pall" de 0,45 µm;
- Lavagem dos sólidos retidos com água morna (~50° °C);
- Filtro e sólidos foram colocados para secagem em estufa a 60 °C;
- Amostra e filtro montado em suporte para leitura no XRF (Espectrômetro de fluorescência de raios X);
- Leitura em XRF usando aplicação de resíduos de bauxita.

3.1.3. Análise de sílica no hidrato / alumina (%)

O teor de impurezas metálicas, dentre elas o de sílica (SiO_2) é analisado no hidrato e na alumina 3 vezes ao dia para controle de qualidade do produto. Na precipitação é analisado em três pontos, sendo primeiro e último estágio de precipitadores e alimentação dos Calcinadores. As amostras de alumina são coletadas na saída dos calcinadores. A análise é feita via Espectrômetro de fluorescência de raios X (XRF). Os valores utilizados foram coletados do histórico de dados de planta via LIMS (*Laboratory Information Management System*).

3.2. Correlações entre variáveis

O teor de sílica na alumina foi correlacionado com a concentração de sílica e turbidez do licor verde na entrada da Precipitação, através de dados históricos coletados do LIMS.

3.3. Ensaio em Laboratório

Algumas análises e ensaios foram realizados em laboratório para avaliar a influência da concentração de alumina no licor e da área superficial do hidrato na cinética de precipitação de DSP.

3.3.1. Área Superficial

Para avaliar a correlação da cinética de precipitação de DSP em função da granulometria do hidrato foram analisados o teor de sílica total e área superficial em diferentes pontos, sendo eles semente fina (alta área superficial), semente grossa (média área superficial) e hidrato na alimentação dos Calcinadores (baixa área superficial).

A análise de distribuição granulométrica é feita por difração de laser com o equipamento denominado Malvern (Mastersize X) acoplado a um amostrador automático, conforme procedimento laboratorial Alumar. O resultado da distribuição granulométrica (micra) é convertido em área superficial específica

(m²/g) por uma função do próprio equipamento Malvern, baseado na aproximação da área superficial do cristal a uma esfera.

3.3.2. Determinação de DSP em hidrato

Para determinar o teor de DSP na superfície do cristal de hidrato segue-se o mesmo procedimento de determinação de SiO₂ em hidrato, porém utilizando lavagem ácida para solubilizar o DSP, conforme descrito a seguir:

- A amostra coletada é lavada com água para a remoção de todo o licor;
- Após a lavagem a amostra de hidrato é colocada em estufa a 110 °C por 1 hora para processo de secagem;
- A amostra seca foi dividida em duas partes:

1) Uma para análise de SiO₂ total através de pastilha de hidrato fundida e analisada via XRF

2) A segunda amostra foi lavada com solução ácida diluída (H₂SO₄ 0,3%) para dissolução do DSP precipitado na superfície do hidrato. Em seguida foi realizada análise via XRF (via pastilha de hidrato fundida) para determinar teor de sílica remanescente no hidrato.

O teor de DSP superficial é calculado pela diferença entre os resultados

$$DSP (\%) = \% SiO_2 \text{ amostra (1)} - \% SiO_2 \text{ amostra (2)} \quad (12)$$

3.3.3. Concentração de alumina

Para avaliar o efeito da concentração de alumina na precipitação de DSP foram realizados ensaios em laboratório utilizando licor fraco de diferentes concentrações contendo mesma massa de semente fina. O primeiro ensaio simulou as condições de planta para o tanque de semente fina:

Temperatura = 55 °C

Concentração de sólidos (semente) = 200g/L

Concentração cáustica (TC) = 304,4 g/L

Para ajustar a concentração de alumina, de forma a reduzir a razão (A/TC), porém mantendo a mesma concentração cáustica (TC), as amostras foram corrigidas com soda (NaOH) a 1100g/L, para reduzir concentração de alumina e água deionizada para corrigir concentração cáustica, mantendo-a na mesma concentração para todas amostras. Os recipientes (Figura 15) foram mantidos em um banho rotativo (Figura 16) com objetivo de manter a temperatura constante em 55 °C.

Figura 15: Amostras para ensaio de concentração de alumina



Figura 16: Banho rotativo



Concentrações de alumina para cada amostra:

#1 = 125 g/L

#2 = 115 g/L

#3 = 108 g/L

O teor de sílica inicial da semente foi analisado e os frascos inseridos no banho rotativo. Após 24 e 48 horas alíquotas de 30 mL foram coletadas dos frascos para análise em duplicata de sílica contida nos cristais de hidrato.

Procedimento:

- Retirou-se alíquota de 60 mL
- Filtrou-se a amostra em membrana filtrante "Pall" de 0,45 µm;
- Filtro e sólidos foram colocados para secagem em estufa a 70 °C por 2 horas;
- Amostra e filtro foram montados em suporte para leitura no XRF (Espectrômetro de fluorescência de raios X);
- Leitura em XRF usou aplicação de hidrato.

O ensaio foi repetido nas mesmas condições de concentração, porém com temperatura menor, de 35 °C, para avaliar a influência da temperatura no processo de precipitação de DSP.

A condição de teste foi definida com base na literatura, onde a cinética de precipitação de DSP é favorecida por granulometria mais baixa (semente fina) e por licor com baixa concentração de alumina (baixo razão A/TC).

3.3.4. Estocagem de semente

Foi realizado ensaio em laboratório para avaliar a condição de estocagem de semente em tanques do processo utilizando as seguintes condições:

- Frasco de 1L contendo 200g/L de semente grossa (ST) em licor fraco
- Temperatura ambiente (~20 °C)
- Análises de SiO₂ (%) foram realizadas uma vez ao dia durante uma semana de acordo com procedimento para determinação de impureza metálica em hidrato via XRF.

4. Resultados

4.1. Balanço de Massa

O balanço de sílica na Precipitação será realizado através da fronteira delimitada na Figura 15, sendo:

Entrada: Licor Verde (LV)

Saídas: Licor Fraco (LF) e Hidrato

O licor verde (LV) é proveniente da área de filtração e troca térmica e é armazenado no tanque 45A antes de entrar na Precipitação. Contém sílica em solução e cerca de 3,1% de sílica nos sólidos residuais pós-filtração (turbidez), conforme caracterização realizada em Laboratório via XRF. As amostras de licor verde são coletadas na descarga do tanque 45A. As amostras para análise de turbidez no licor são coletadas do tanque 35A, na saída da Filtração. Entre as duas áreas ocorre processo de resfriamento por evaporação em tanques flash na área de troca térmica, sendo necessário corrigir a concentração de sólidos devido processo de evaporação.

O licor fraco (LF) é armazenado nos tanques 45E retornando ao início do processo Bayer. Contém sílica em solução e baixa concentração de sólidos de hidrato, da ordem de 1,5 g/L, conforme histórico. O teor de sílica nestes sólidos foi considerado o mesmo do hidrato, visto que é uma perda do processo de classificação.

O hidrato, produto final da Precipitação, é bombeado para área de Calcinação que será calcinado para obtenção de Alumina SGA. Não há entradas de sílica na área da Calcinação, sendo que se pode considerar teor de sílica na alumina SGA igual ao teor do hidrato.

Não há geração nem consumo de sílica na área da Precipitação. O acúmulo é desprezível devido ao processo de estocagem de hidrato em pátios para manter o inventário em períodos de excesso de produção. O balanço se resume de acordo com a equação 12.

$$\text{Entrada de Sílica} = \text{Saída de Sílica}$$

$$mSiO_{2LV} + mSiO_{2sólidos LV} = mSiO_{2hidrato} + mSiO_{2LF} + mSiO_{2sólidos LF} \quad (13)$$

Onde:

$m SiO_{2 LV}$ = fluxo mássico de sílica solúvel no licor verde

$m SiO_{2 sólidos LV}$ = fluxo mássico de sílica via sólidos do licor verde

$m SiO_{2 hidrato}$ = fluxo mássico de sílica via hidrato para Calcinação

$m SiO_{2 LF}$ = fluxo mássico de sílica solúvel no licor fraco

$m SiO_{2 sólidos LF}$ = fluxo mássico de sílica via sólidos do licor fraco

$$mSiO_{2LV} = LTP * [SiO_{2licor verde}] \quad (13.1)$$

$$mSiO_{2sólidos LV} = LTP * [sólidos_{licor verde}] * f_1 * (\%SiO_2) \quad (13.2)$$

$$mSiO_{2hidrato} = LTP * Yield * (\%SiO_{2hidrato}) \quad (13.3)$$

$$mSiO_{2LF} = LXP * [SiO_{2LF}] * f_2 \quad (13.4)$$

$$mSiO_{2sólidos LF} = LXP * [sólidos_{LF}] * (\% SiO_{2sólidos}) \quad (13.5)$$

Onde:

LTP = Fluxo de Licor Verde (*Liquor to Precipitation*) (kl/h)

Yield = rendimento Precipitação (g/L)

LXP = Fluxo de Licor Fraco que sai da Precipitação (kl/h)

f_1, f_2 = correção do total alcalino devido evaporação e reação de precipitação

O período analisado no balanço foi de 01/Mar a 30/Abr de 2012, no qual foram realizadas análises diárias de sílica no licor fraco e os sólidos residuais do licor verde foram caracterizados para o teor de sílica. As demais análises foram levantadas do histórico de resultados de planta para o período analisado. Os dados como fluxo de licor verde e fraco, yield e concentrações de sólidos (licor verde e fraco) foram levantados do relatório técnico mensal *Wallpaper* da Refinaria neste mesmo período. A Tabela 4 apresenta o resumo dos dados levantados no período de Março a Abril de 2012. A Tabela 5 apresenta os resultados dos fluxos mássicos de cada corrente do balanço.

Tabela 4: Resultados Médios de Março a Abril 2012 para Balanço de Massa

Parâmetros	Unidade	Valor
LTP	kl/h	3921,0
SiO ₂ LV	g/L	2,42
Sólidos LV	g/kL	6,2
% SiO ₂ Sólidos LV	%	3,1%
Yield	g/L	102,9
f ₁		1,0355
f ₂		1,0342
SiO ₂ hidrato	%	0,013
LXP	kl/h	3725,0
Sólidos LF	g/L	1,55
SiO ₂ LF	g/L	2,44

Tabela 5: Resultado Balanço de Massa para Silica na Precipitação

	Unidade	Resultado	%
Entradas			
m SiO ₂ LV (12.1)	kg/h	9481,0	
m SiO ₂ sólidos LV (12.2)	kg/h	0,8	
Total		9481,8	
Saídas			
m SiO ₂ hidrato (12.3)	kg/h	52,5	0,55%
m SiO ₂ LF (12.4)	kg/h	9416	99,3%
m SiO ₂ sólidos LF (12.5)	kg/h	0,8	0,01%
Total		9468,7	99,9%

No período analisado o balanço apresentou 0,1% de erro, que é aceitável, pois está dentro do erro das análises de laboratório e medição de fluxo. A massa de sílica que precipita no hidrato é de apenas 0,55% referente à massa total de entrada na Precipitação (solúvel + sólidos). Sendo que 99,3% permanece em forma solúvel no licor fraco.

Outros fatores externos que podem influenciar no balanço, são: repolpagem de hidrato contaminado (estocado em silo inflável), e descarte de semente estocada por mais de dois dias. No período analisado não ocorreu

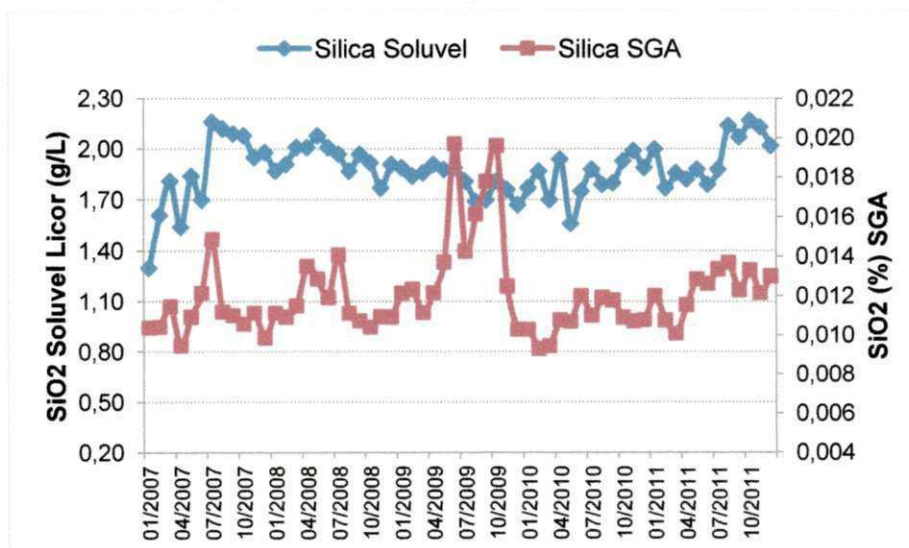
repolpagem de hidrato e descartes de tanques ocorreram com baixas concentrações de sólidos (< 80g/L).

4.2. Correlações entre variáveis

4.2.1. Influência do Teor de Sílica Solúvel

Para avaliar a influência da concentração de sílica solúvel no licor verde, resultados da análise de SiO_2 em solução (g/L) e teor de sílica na alumina (%) foram levantados do histórico de dados da planta de Jan/2007 a Dez/11 e estão representados na Figura 17.

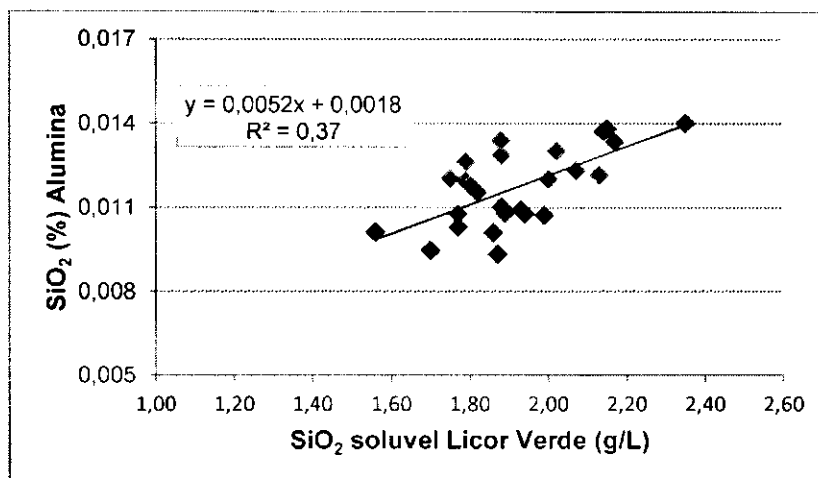
Figura 17: Concentração de Sílica solúvel (g/L) no licor e teor de Sílica na alumina (%)



Fonte: Dados históricos de Planta

Na Figura 17 é possível perceber que após processo de Expansão da Refinaria ocorrido em 2009, há uma tendência de elevação tanto no teor de sílica solúvel no licor verde de 1,7 para 2,1g/L quanto no teor de sílica na alumina SGA, de 0,009% para 0,013%. Logo uma correlação linear com os dados a partir de 2010 foi obtida para estas duas variáveis, representada na Figura 18.

Figura 18: Correlação Linear entre Sílica solúvel no licor vs Teor final na alumina



Observa-se uma correlação positiva entre as variáveis. O coeficiente de correlação ($R^2 = 0,37$) apresentou resultado baixo devido a influência de outros parâmetros do processo, já que a análise foi realizada com dados de planta, não sendo possível isolar o efeito da concentração de sílica no teor na alumina.

Foi realizada análise de variância, ANOVA – um fator, entre os dois parâmetros e os resultados estão representados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado ANOVA um fator para Sílica Solúvel e na Alumina

RESUMO						
<i>Grupos</i>	<i>Conta</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Sílica Solúvel	26	49,9	1,92	0,030		
Sílica SGA	26	0,3	0,012	1,86E-06		
ANOVA						
<i>Origem das Variações</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-valor</i>	<i>F crit</i>
Entre os Grupos	47,3	1	47,3	3116,0	1,04E-46	4,03431
Dentro dos Grupos	0,8	50	0,0			
Total	48,06	51				

$$F = 3116 > F_{\text{crítico}} = 4,03431$$

$$P\text{-valor} = 1,04E-46 > \alpha = 0,05$$

De acordo com resultado da ANOVA, existe correlação significativa entre a concentração de sílica solúvel no licor e o teor de sílica na alumina.

No período analisado, tem-se que a variação de 0,9 g/L na concentração de sílica solúvel no licor impacta em 0,004% no teor de sílica na alumina, cerca de 41% de aumento.

Tabela 7: Relação % sílica solúvel no Licor e Sílica na alumina

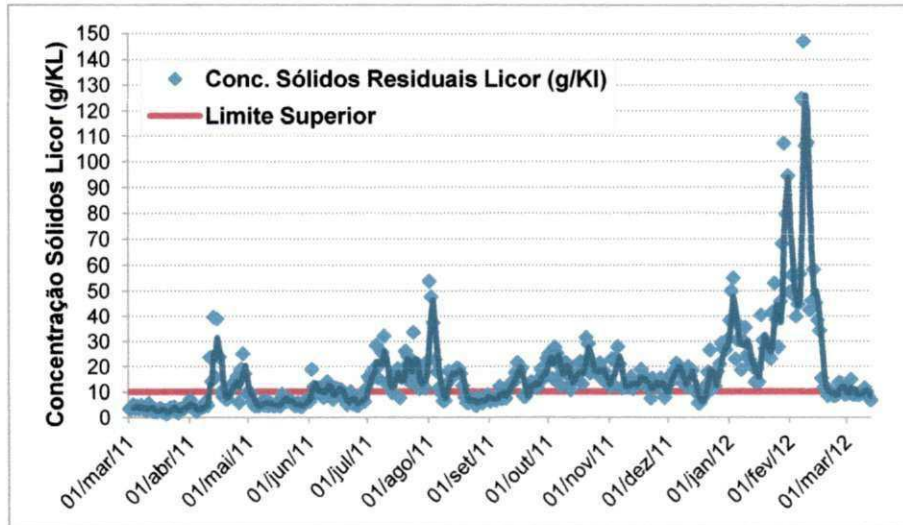
Conc. SiO ₂ solúvel (g/L)	Teor de SiO ₂ Alumina (%)
1,5	0,010
2,4	0,014
50%	41%

Quanto maior a concentração de sílica no licor maior será sua supersaturação e, conseqüentemente, maior o teor de sílica precipitada no hidrato. Esta relação não é maior, pois também depende de outros fatores como concentração de alumina no licor e temperatura.

4.2.2. Influência da turbidez do licor verde

O alvo da concentração de sólidos residuais no licor verde, que é medido após área de Filtração, é menor que 10,0g/kL. Em condições normais de operação é possível atingir este patamar de controle. No entanto, alguns distúrbios influenciam diretamente na performance dos filtros impactando na elevação da concentração de sólidos residuais no licor verde que alimenta a Precipitação. Logo foi analisada a influência da concentração de sólidos residuais no licor verde em relação ao teor de sílica na alumina. Os dados analisados são referentes ao período de Mar/11 a Mar/12, pois neste período ocorreram alguns problemas operacionais que levou à elevação da turbidez do licor verde, como pode ser observado na Figura 19.

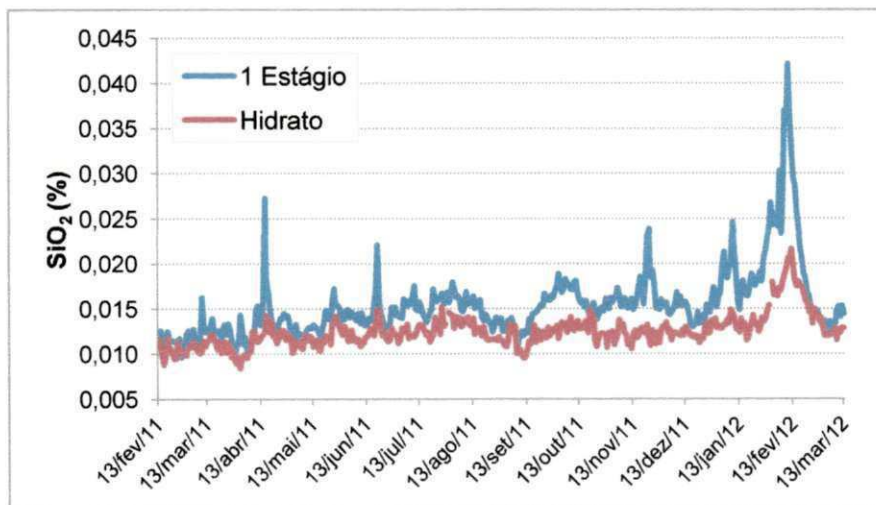
Figura 19: Concentração de Sólidos residuais no Licor Verde (g/kL)



Fonte: Dados históricos de Planta

No final de Dez/11 até meados de Fev/12, devido a problemas com um dos espessadores de lama na área da Clarificação, a concentração de sólidos na alimentação da filtração ficou fora de controle impactando na performance dos filtros. A turbidez do licor verde, conseqüentemente, ficou muito acima do range de controle, chegando a valores acima de 100,0g/kL que é 10 vezes acima do alvo de 10,0 g/kL. O residual de lama contém cerca de 3,1% de SiO_2 , convertendo para fluxo mássico a entrada desta impureza via sólidos do licor verde aumentou da ordem de 0,8 kg/h para 12,6kg/h, ou seja mais de 1500% o que impacta no teor final do hidrato.

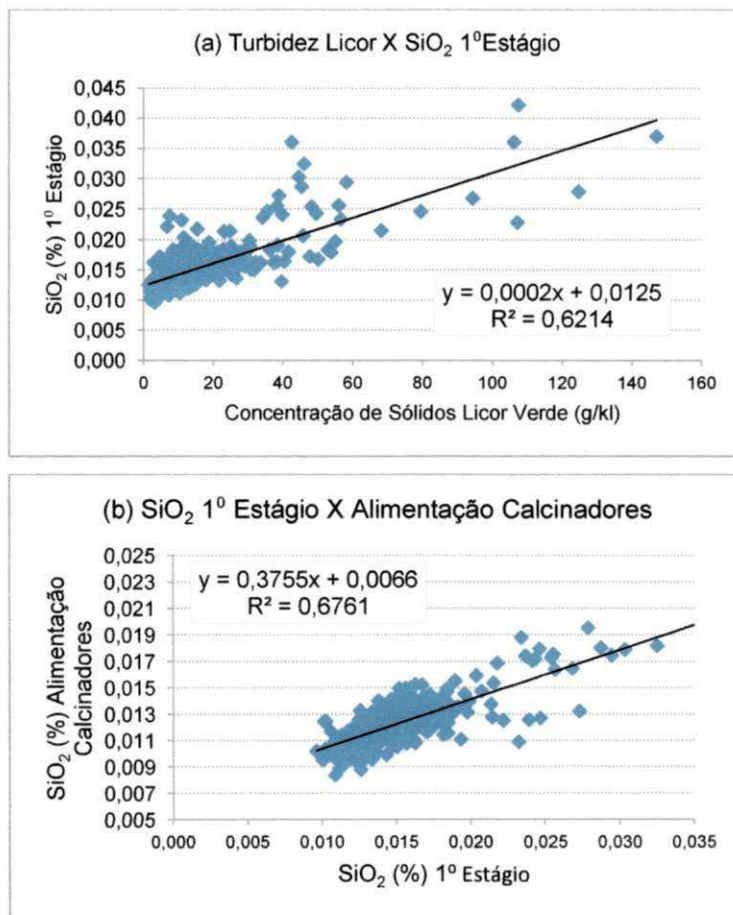
Figura 20: Teor de Sílica (%) no 1º Estágio e no Hidrato



Fonte: Dados históricos de Planta

Devido a este evento de elevação da turbidez do licor verde, o teor de impurezas contido no residual de lama impactou diretamente no aumento de impurezas no hidrato e, conseqüentemente, na alumina, que neste período ficou fora da especificação técnica para cálcio, ferro e sílica. A impureza mais afetada foi o Cálcio (CaO), devido ao aditivo filter-aid, a base de tri-calcio aluminato (TCA) utilizado como auxiliar de filtração. A impureza menos afetada foi a sílica, porém houve uma elevação significativa, como pode ser observado na Figura 20, chegando a valores de 0,020%

Figura 21: Relação Turbidez Licor X Teor SiO₂ 1º estágio (a) e Alimentação Calcinadores (b)



Através de correlação linear, Figura 21, é possível observar a influência direta entre turbidez do licor e teor de sílica no hidrato no 1º estágio da Precipitação e na alimentação dos calcinadores (hidrato). Entre o licor e o 1º estágio o tempo de residência é de aproximadamente 2 horas e entre o 1º estágio

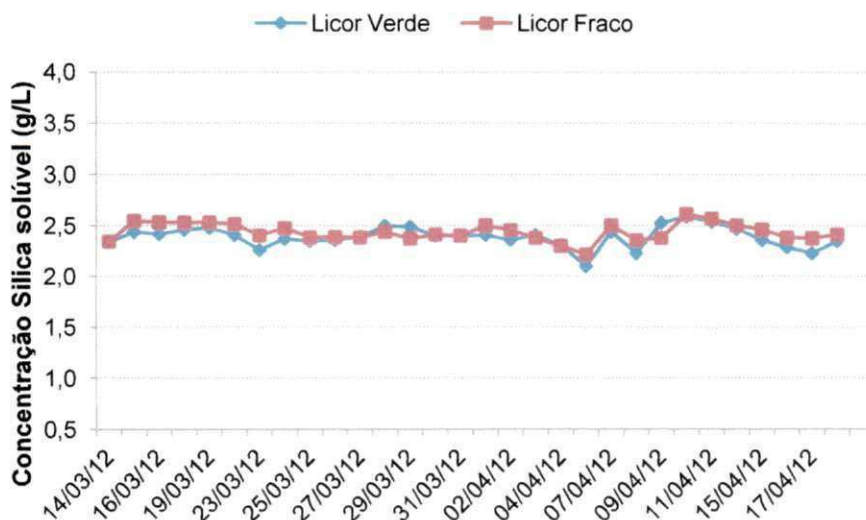
precipitação e crescimento dos cristais de hidrato dentro do circuito de precipitadores.

Com esta relação será possível estimar o impacto no produto final durante eventos de turbidez elevada e informar antecipadamente sobre possíveis alterações nos patamares de impurezas, o que ajuda os clientes a programar produção de metais de alta pureza ou de ligas metálicas.

4.2.3. Supersaturação da Sílica no Licor

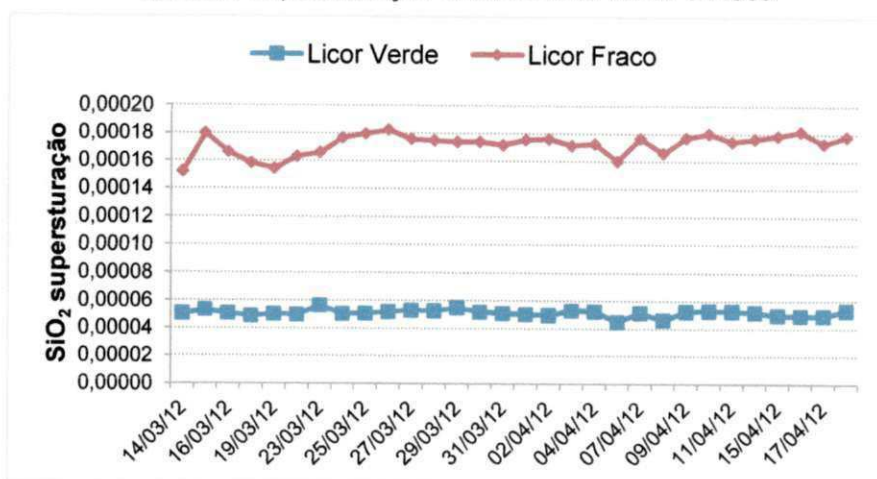
Os resultados de concentração de sílica solúvel no licor verde e fraco estão apresentados na Figura 22. Pode ser observado que a concentração é praticamente a mesma entre licor fraco e verde. Resultado que foi observado no balanço de massa, onde cerca de 99,3% da sílica continua em solução.

Figura 22: Concentração de Sílica solúvel no licor verde e fraco (g/L)



Para o cálculo de supersaturação de sílica no licor foi utilizada a equação de White et. al. (1989) $[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3]^2$, os resultados estão representados na Figura 23.

Figura 23: Supersaturação Sílica no Licor Verde e Fraco



A solubilidade da sílica cai bruscamente no licor fraco com a queda da concentração de alumina, elevando a supersaturação da sílica em torno de 340% em relação ao licor verde.

4.3. Fatores de influência na formação de DSP no hidrato

Para alguns experimentos foi realizado apenas a análise de determinação do teor de SiO_2 total nas amostras, visto que, na área de classificação, após a etapa de precipitação, o único composto de sílica que precipita é na forma de DSP.

4.3.1 Área superficial do hidrato

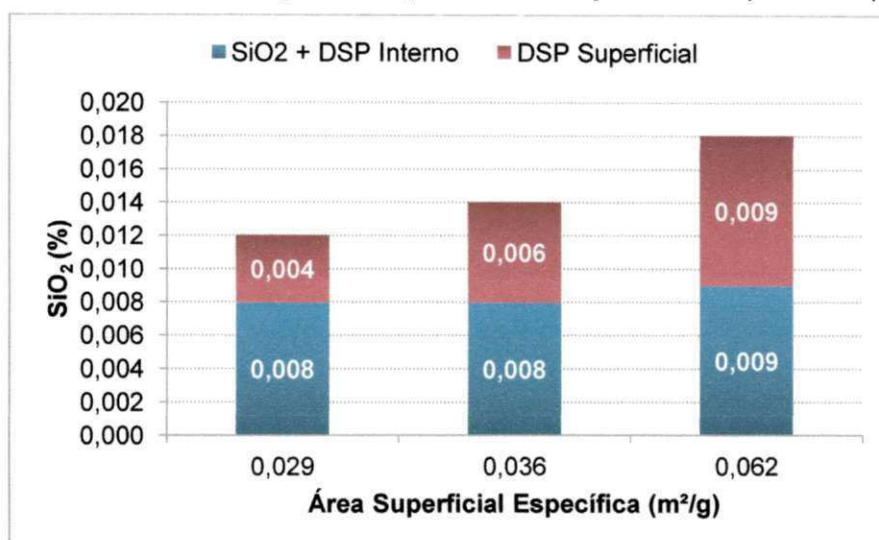
Para avaliar a influência da área superficial na precipitação de sílica no hidrato foi comparado o teor de sílica para várias amostras com diferentes áreas superficiais coletadas do processo. As amostras foram: semente fina, semente grossa e hidrato (já classificado para calcinação).

Além do teor de sílica total foi analisado o teor de DSP na superfície do cristal de hidrato por meio de lavagem ácida. Os resultados encontram-se na Tabela 10 e estão representados na Figura 24.

Tabela 10: Resultados de Silica Total e DSP Superficial em relação à Área Superficial

Amostras	Área Superficial Específica (m ² /g)	SiO ₂ Total (%)	DSP superficial (%)
Hidrato para Calcinadores	0,029	0,012	0,004
Semente Grossa	0,036	0,014	0,006
Semente Fina	0,062	0,018	0,009

Figura 24: Resultados de SiO₂ e DSP Superficial em relação à área superficial específica



De acordo com a Figura 24 verifica-se que as amostras analisadas apresentaram praticamente o mesmo teor de SiO₂ ocluída no interior da estrutura do hidrato, cerca de 0,008%. A diferença ocorreu para o teor de DSP superficial, como esperado, pois para que reação de precipitação de DSP ocorra é necessário ter área superficial disponível, logo, quanto maior a área maior a taxa de precipitação de DSP. A semente fina com 0,062 m²/g, maior área superficial específica, apresentou 0,009% de DSP na superfície e a amostra de hidrato com 0,029 m²/g, com menor área, somente 0,004%.

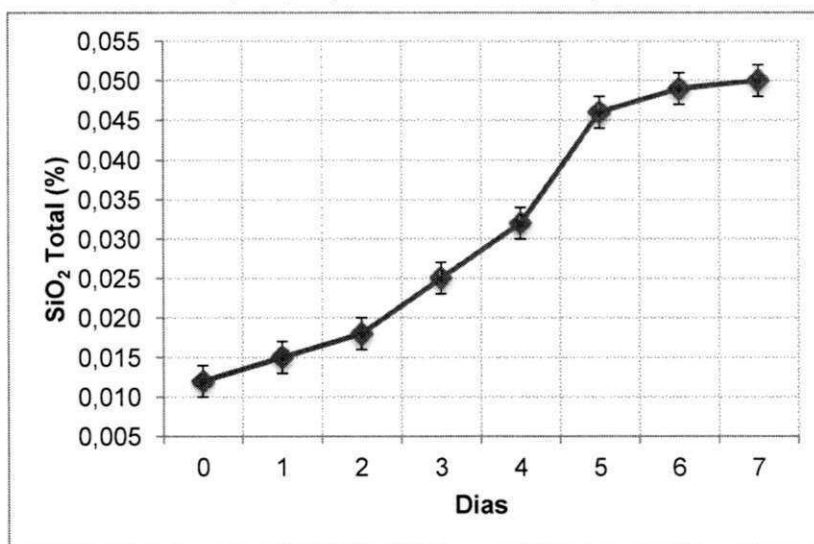
4.3.2. Estocagem de Semente

Os resultados do ensaio de estocagem de semente estão representados na Tabela 11. Análises de SiO₂ via XRF foram realizadas a cada 24 horas durante todo o ensaio.

Tabela 11: Resultados de SiO₂ para teste de estocagem de semente

Dias	0	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂ (%)	0,012	0,015	0,018	0,025	0,032	0,046	0,049	0,050
DSP precipitado (%)	-	0,003	0,003	0,007	0,007	0,014	0,003	0,001

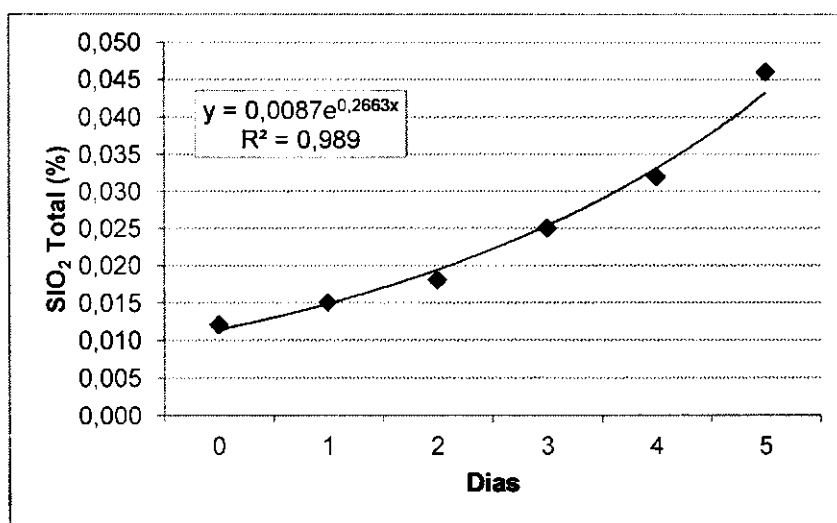
Figura 25: Gráfico sobre precipitação de DSP em simulação de semente estocada



Pode ser observado pela Figura 25 que a taxa de precipitação de DSP no hidrato nos 5 primeiros dias apresenta um comportamento exponencial, como está representado na Figura 30, e a partir do 5º dia apresenta comportamento já de desaceleração. A equação (14) representa a regressão exponencial até o 5º dia.

$$Y = 0,0087e^{0,2663X} \quad R^2 = 0,989 \quad (14)$$

Figura 26: Regressão Exponencial para Taxa de precipitação de SiO₂

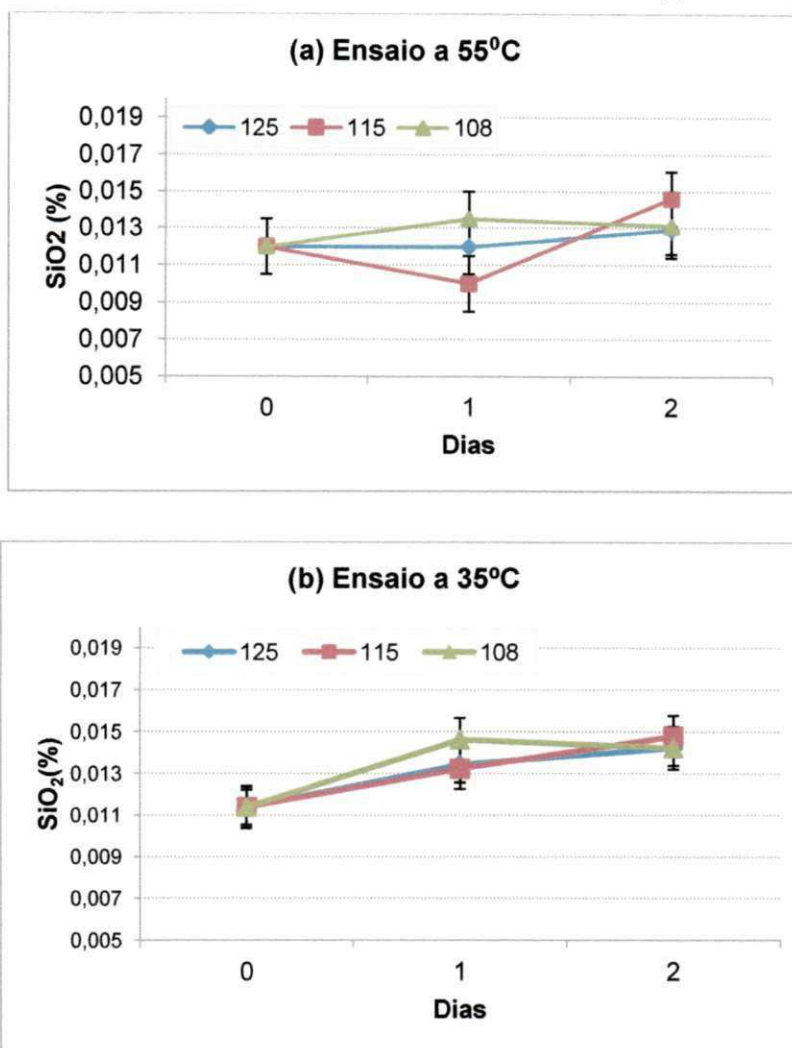


A presença de semente de DSP na superfície do hidrato acelera a taxa de precipitação do composto de forma exponencial nos 5 primeiros dias, até que a sílica no licor atinja o equilíbrio desacelerando a reação entre o 5º e o 7º dia, como pode ser observado na Figura 26.

4.3.3. Concentração de Alumina

Os ensaios realizados para avaliar o efeito da concentração de alumina não foram conclusivos. Para o primeiro ensaio, representado na Figura 27(a) foi realizado a temperatura de processo, 55 °C, não foi observada diferença significativa entre as amostras para a taxa de precipitação de sílica no hidrato após 2 dias. O teste foi repetido para temperatura mais baixa (35 °C) a fim de reduzir a solubilidade da sílica e favorecer a precipitação de DSP, representado na Figura 27(b). No entanto, o mesmo comportamento foi observado, a mesma taxa de precipitação de sílica para as três amostras de diferentes concentrações de alumina.

Figura 27: Efeito de concentração de alumina a temperatura de (a) 55 °C e (b) 35 °C



Era esperado que para amostra de menor concentração de alumina (108 g/L) ocorresse uma taxa de precipitação mais elevada em relação a amostra de maior concentração (125 g/L).

Provavelmente, o resultado foi influenciado pela queda da concentração de sílica solúvel ao se corrigir a solução de licor com soda e água para ajuste das concentrações de alumina e TC. A Tabela 12 mostra a queda da concentração de sílica solúvel para o ensaio a 35 °C.

Tabela 12: concentração de SiO₂ solúvel (g/L) no ensaio (b)

Amostras	1	2	3
SiO ₂ (g/L)	2,41	2,16	2,06

Como não foi possível avaliar o efeito da concentração de alumina com o experimento em laboratório foram analisados diversos períodos com dados históricos de planta para se obter uma correlação entre as variáveis: concentração de alumina no licor fraco e teor de sílica no hidrato.

Para minimizar efeitos externos as seguintes condições foram avaliadas:

#1 e 2: períodos de forte queda de alumina onde houve elevação de sílica

#3, 4 e 5: diferentes períodos de maior estabilidade de processo e sem repolpagem de hidrato ou descartes de licor.

Tabela 13: Condições dos períodos analisados – Correlação SiO₂ vs Alumina

Períodos	Alumina (g/L)		Sílica (%)		Sílica Licor (g/L)	Evento
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	
1 12/8/09 - 18/8/09	106	5,5	0,021	0,001	1,69	Expansão Refinaria
2 27/4/12 - 3/5/12	115	3,2	0,015	0,000	2,39	Parada Refinaria - 30 hs
3 28/8/10-30/9/10	119	2,7	0,011	0,001	1,80	Normal
4 3/3/12 -24/3/12	124	3,4	0,012	0,001	2,41	Normal
5 01/4/09 - 19/5/09	126	3,3	0,012	0,001	1,90	Normal

A Figura 28 mostra a correlação entre a concentração de alumina e o teor de sílica precipitada no hidrato nos períodos considerados na Tabela 13. A correlação obtida através de regressão polinomial (equação 15) é de segunda ordem em relação à concentração de alumina (A), o que é condizente com a equação de solubilidade de White et al. (equações 9,10).

$$SiO_2 = 3.10^{-5}.A^2 - 0,0079.A + 0,4962 \quad R^2 = 0,9676 \quad (15)$$

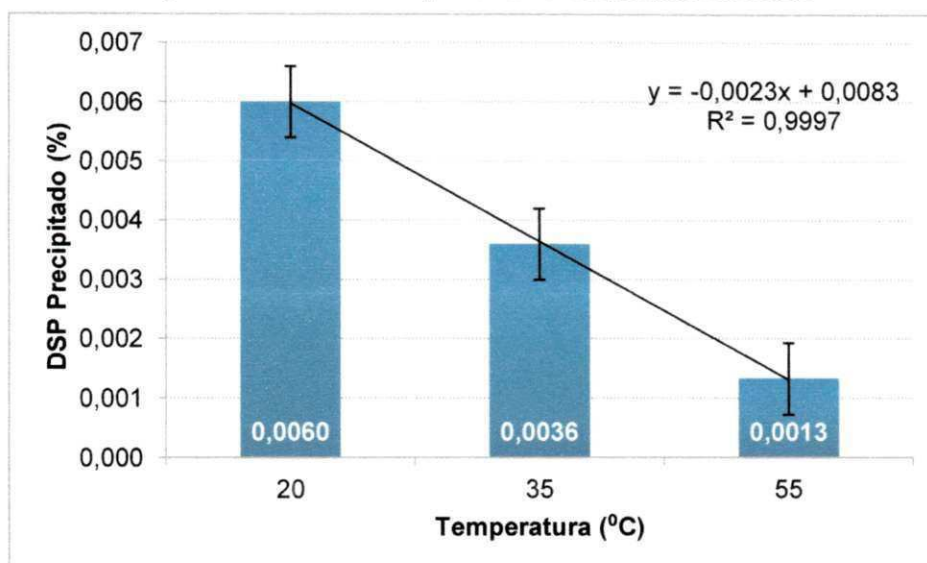
Onde, A = concentração de alumina

A correlação obtida foi satisfatória, com R² igual a 0,9676 e a partir de uma concentração de alumina abaixo de 115g/L no licor fraco, ou seja na área de classificação, a solubilidade da sílica decai consideravelmente acelerando a taxa de precipitação de DSP no hidrato provocando contaminações, como ocorrido em 2009 com a partida da Expansão da Refinaria.

4.3.4. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na solubilidade da sílica no licor é mostrado na Figura 29. Pode ser observado que a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. Nos ensaios analisados, após 48 horas houve maior precipitação de DSP no ensaio a 20 °C, 0,0060% e menor no de 55 °C, apenas 0,0013%.

Figura 29: Efeito da Temperatura na solubilidade da Sílica



O efeito da temperatura na cinética de precipitação após início da reação, neste caso não foi analisado, porém apresenta relação inversa, ou seja, com o aumento da temperatura a velocidade de precipitação de DSP aumenta, segundo literatura. Por isso ocorre formação de DSP no interior dos tubos dos aquecedores de licor fraco na área de Troca Térmica, sendo necessário promover lavagem ácida para remoção da incrustação formada de acordo com o desempenho dos equipamentos.

4 Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O teor de sílica precipitada na alumina representa em massa apenas 0,55% da sílica contida no licor verde na entrada da Precipitação e que a turbidez do licor verde apresenta baixa influência devido ao baixo teor de sílica (3,1%) nos sólidos residuais após etapa de filtração;
- A concentração de sílica solúvel no licor verde apresenta influência direta e significativa no teor de sílica na alumina devido ao aumento da supersaturação. Para manter a sílica na alumina abaixo de 0,011% é necessário controlar a concentração de sílica solúvel abaixo de 1,8 g/L. Para tal é necessário definir estratégia de controle de dessilicação na área da Digestão;
- Devido à grande influência da área superficial observada é necessário que seja realizado um monitoramento diário de sílica precipitada na semente fina, de forma a acompanhar mudanças de patamar de forma a evitar eventos de contaminação agindo no início do problema.
- O procedimento de estocagem de licor contendo semente deve ser revisado de forma a evitar a formação de semente de DSP durante o período de estocagem, visto que é um gerador de semente DSP no circuito quando o material é retomado ao processo via descarte. A massa de semente deve ser descartada após no máximo dois dias de estocagem, sendo mantido apenas o licor
- Devido à forte relação com a concentração de alumina, foi comprovado que abaixo de 115 g/L na classificação a precipitação de DSP no hidrato ocorre mais facilmente devido a queda da solubilidade da sílica no licor. Logo, para qualquer atividade ou mudança de alvos que impacte em queda de concentração de alumina abaixo de 115g/L, por exemplo, o processo de maximização do Yield da precipitação, é necessário incluir esta condição de forma a evitar que a sílica fique fora de especificação na alumina.
- Foi observado que a solubilidade da sílica diminui com a queda de temperatura, favorecendo a precipitação de DSP no hidrato. É recomendado que após eventos de queda brusca de temperatura, abaixo de 55 °C, a mesma seja normalizada lentamente, pois uma vez iniciada a reação de dessilicação por baixa

solubilidade o aumento da temperatura acelera consideravelmente cinética da reação.

Portanto, a partir desses resultados obtidos será possível evitar eventos de contaminação por sílica na alumina, bem como mantê-la no patamar exigido pelo cliente apenas através de determinação de limites de controle e revisão de estratégias.

5 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar balanço de massa para sílica na área da Extração e otimizar o processo de dessilicação na Digestão de forma a reduzir a concentração de sílica solúvel no licor verde;
- Fazer estudo por regressão multi-variável a fim de obter um modelo que possa ser utilizado para prever o teor de sílica na alumina;
- Desenvolver procedimentos de análise para avaliar o efeito da concentração de alumina em laboratório;
- Estudar o efeito da temperatura na cinética de dessilicação com licor fraco.

6 Referências Bibliográficas

ABAL. **A Indústria do alumínio no Brasil hoje e em 2025**. 2012. Associação Brasileira do Alumínio, São Paulo, SP. Jan 2012. Relatório

ABAL. **Manual Fundamentos e Aplicações do Alumínio**. 2007. 2ª Edição. Associação Brasileira do Alumínio. São Paulo, Maio 2007.

ANDRADE, H. O. **Processo de Produção de Alumina**. 2006. Apostila Departamento Técnico Alumar – Rev 2. São Luís - MA, 2006.

AUTHIER-MARTIN et. al. **The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter Grade Alumina**, 2001. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Volume 53, Número 12, p. 36-40. Dez, 2001.

BARNES, M. C., et. al., **The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor seeded with cancrinite and cancrinite/sodalite mixed-phase crystals**, 1998, Journal of Crystal Growth 200, 1999, (p. 251 – 264)

BELAYAEV, V.V. **Mineralogy, Spread, and Use of Bauxites**. 2010. Russian Journal of General Chemistry, 2011, República do Komi – Russia, Volume 81, Nº 6, p. 1277-1287

HUDSON, L. K. et. al, **Aluminum Oxide**, 2005. Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pensilvânia, EUA, 2005.

HUILING, V. C. **Optimal Concentration of Filter Aid for Bayer Alumina Precoat Filters**. Universidade de Queensland, 2002

JAMIALAHMADI, M., MÜLLER-STEINHAGEN H., **Determining silica solubility in bayer process liquor**. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Inglaterra, Volume 50, Número 11, p. 44-49. Nov, 1998.

LINDSAY, Stephen. **SGA requirements in coming years**. 2005. Light metals. TMS – The Minerals, Metals & Materials Society, 2005. (p. 117-121).

QUARESMA, L. F. **Relatório Técnico 22 – Perfil da Mineração de Bauxita**. Ministério de Minas e Energia. J. Mendo Consultoria. 2009. Disponível em: <www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal> Acesso em: 16 de Abril de 2012.

RAYZMAN, V. L. et. al. **Extracting Silica and Alumina from Low-Grade Bauxite**. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Inglaterra, Volume

55, Número 8, p. 47-50. Ago, 2003

ROACH, G.I.D. **Silica in smelter grade alumina: forms and formation**. 1996. 4th International Alumina Quality Workshop. Darwin, Austrália. Jun 1996 (p. 88 – 96)

ROACH, G.I.D. **Silica in SGA and Minimum silica for Scaling**. 2003. Austrália, Alcoa World Alumina, 2003. Relatório

VELOSO, A. M. O. **Estudo do comportamento do ferro no licor do Processo Bayer**. 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2007.

WHITE, T. et al. **Dessilication**. 1989. Alcoa World Alumina, Austrália, 1989. Relatório Confidencial.