



ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO DE MATERIAL RICO EM CÁLCIO NAS PAREDES DA UNIDADE DE PREPARAÇÃO DE LEITE DE CAL NA HYDRO ALUNORTE

Tatiani Caxias dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadores: Edinaldo José de Sousa Cunha

José Antônio da Silva Souza

Belém

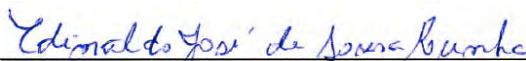
Dezembro de 2015

**ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO DE MATERIAL RICO EM CÁLCIO NAS
PAREDES DA UNIDADE DE PREPARAÇÃO DE LEITE DE CAL NA HYDRO
ALUNORTE**

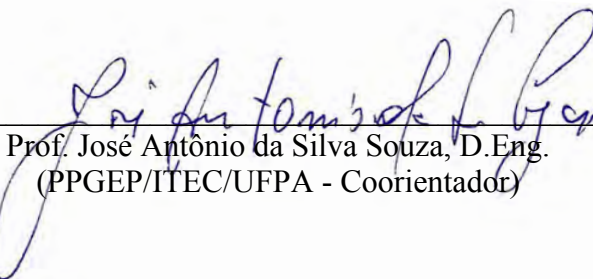
Tatiani Caxias dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:



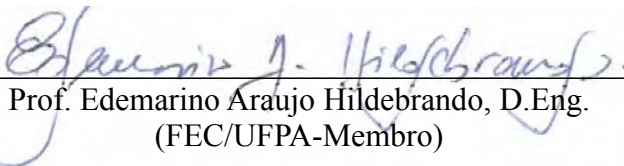
Prof. Edinaldo José de Sousa Cunha, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Orientador)



Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Coorientador)



Prof. Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior, Dr.
(PRODerna/UFPA-Membro)



Prof. Edemarino Araujo Hildebrando, D.Eng.
(FEC/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

DEZEMBRO DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Santos, Tatiani Caxias dos, 1984-

Estudo da incrustação de material rico em cálcio nas paredes da unidade de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte / Tatiani Caxias dos Santos. - 2015.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha;
Coorientador: José Antonio da Silva Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2015.

1. Engenharia de materiais. 2. Incrustações.
3. Cal - Análise. I. Título.

CDD 22. ed. 620.11

Aos meus amados esposo e filho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela Sua misericórdia que se renova a cada dia me dando direção e força.

Ao meu marido Demétrio Rodrigues pelo apoio e incentivo em toda esta caminhada.

Ao meu filho Noah Rodrigues que me dá esperança para seguir em frente.

Aos meus amados pais por todo o carinho e ajuda nas horas mais apertadas.

Ao Professor Edinaldo Cunha pela incrível paciência, apoio e orientação.

Ao Professor José Antônio pelo apoio, orientação e comprometimento.

Ao companheiro de trabalho Américo Borges pelo apoio incondicional neste trabalho.

Ao companheiro de trabalho Dauton Gualberto pelo apoio nos momentos mais complicados.

Ao colega Humberto Júnior por me ajudar a disponibilizar tempo para dedicação a este trabalho.

Ao gerente operacional e colega de trabalho Dionilson Correa que assimilou a ideia e levou a proposta à prática, em campo, na primeira oportunidade.

Aos meus gerentes Daniel Rajão e Amilton Santos pela compreensão e apoio possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

**ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO DE MATERIAL RICO EM CÁLCIO NAS
PAREDES DA UNIDADE DE PREPARAÇÃO DE LEITE DE CAL NA HYDRO
ALUNORTE**

Tatiani Caxias dos Santos

Dezembro/2015

Orientadores: Edinaldo José de Sousa Cunha

José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Engenharia de Processos

A cal caracteriza-se como um importante insumo nas refinarias de alumina, pois ela contribui fortemente no controle de impurezas que em determinadas etapas do processo podem prejudicar o fluxo de produção, assim como na estabilidade do licor. Na Hydro Alunorte existe uma área própria para a extinção da cal virgem que atualmente não consegue atender a demanda máxima de leite de cal preparado exigida pelo processo. Eventualmente, a produção precisa ser reduzida, principalmente quando um dos moinhos de cal é submetido a desincrustação mecânica devido a elevada taxa de incrustação presente no seu sistema de recalque. Este estudo propõe-se a entender a fonte causadora desta incrustação, avaliar possíveis meios de mitigá-la, senão avaliar outras formas mais rápidas de limpeza deste sistema. Amostras de crosta de cal foram analisadas e os resultados obtidos levaram a necessidade de avaliar a composição química da água. O estudo sugere ser o teor de carbonato na água a principal fonte de incrustação do sistema. Foi realizado um planejamento de experimento com o objetivo de avaliar em laboratório a degradação da crosta de cal em solução cáustica, já que a aplicação desta solução para a limpeza na refinaria seria de baixo custo, e o resultado apresentou-se favorável.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

STUDY OF INCRUSTATION OF MATERIAL RICH IN CALCIUM ON THE WALLS OF THE LIME PREPARATION UNIT IN HYDRO ALUNORTE

Tatiani Caxias dos Santos

December/2015

Advisors: Edinaldo José de Sousa Cunha

José Antônio da Silva Souza

Research Area: Process Engineering

Lime is characterized as an important input in alumina refineries because it strongly contributes to the control of impurities in certain steps of the process can injury the production flow, as well as in liquor stability. It can be used in the form of limestone, quicklime or hydrated lime. In Hydro Alunorte there is an own area for the extinction of quicklime which currently can not achieve the maximum demand of prepared lime milk required by the process. Eventually, the production must be reduced, especially when one of the lime mills is subjected to mechanical descaling due to high scale rate present at discharge system. This study aims to understand the source causing this scale, assess possible ways to mitigate it, if not, evaluate other faster ways to clean this system. Lime crust samples were analyzed and the results have led to the need to evaluate the chemical composition of water. The study suggests that the carbonate content of water in the main supply system from scaling. an experiment planning was carried out to evaluate in the laboratory the degradation of the lime crust in a caustic solution, since the application of this solution to clean the refinery would be low cost, and the result was in favor.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – ASPECTOS GERAIS E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 – OBJETIVO GERAL.....	3
1.3 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 – O PROCESSO BAYER.....	4
2.1.1 – A extração da Alumina Gibsítica.....	5
2.1.2 – A Filtração do Licor Rico: Etapa Crucial para o Controle da Qualidade e Garantia de Produção.....	6
2.2 – A CAL NO PROCESSO BAYER.....	9
2.2.1 – A Cal.....	9
2.2.2 – Hidratação da Cal.....	11
2.2.3 – Reações Químicas da Cal no Processo Bayer.....	16
2.2.3.1 – Reação de Cal com Fosfato.....	16
2.2.3.2 – A Cal para Caustificação.....	17
2.2.3.3 – Reação da Cal com Aluminato na Ausência e Presença de Silicato de Sódio.....	22
2.3 – INCRUSTAÇÃO.....	22
2.4 – A UNIDADE DE PREPARAÇÃO DE LEITE DE CAL NA HYDRO.....	24
2.4.1 – Incrustação e seu Impacto na Disponibilidade da Unidade de Preparação de Leite de Cal.....	26
2.4.1.1 - Rotinas.....	27
2.4.1.2 - Manutenções.....	28
2.4.1.3 - Incrustação.....	29
2.4.2 – A Produção de Leite de Cal na Hydro Alunorte.....	31
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 - MATERIAIS.....	34
3.2 - MÉTODOS.....	35
3.2.1 – Análises Químicas das Cales e do Material Incrustado no Sistema de Transporte de Cal Hidratada.....	35
3.2.1.1 – Fluorescência de Raios X.....	35
3.2.1.2 – Difração de Raios X.....	35
3.2.2 – Análises Morfológicas com Microscopia Eletrônica por Varredura com Espectroscopia de Elétrons (MEV e EDS).....	35
3.2.3 – Levantamento das Características Físico Químicas da Água Industrial... ..	36
3.2.4 - Ensaio de Reatividade da Cal com Medição de pH.....	36
3.2.5 – Lavagem Cáustica da Cal em Laboratório: Uma Proposta de Limpeza da Unidade.....	37
3.2.6 – Lavagem Cáustica do Tanque de Descarga do Moinho de Cal.....	38

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 – AS CALES E A CROSTA DE CAL.....	39
4.2 – A ÁGUA INDUSTRIAL E SUAS INFLUÊNCIAS.....	43
4.3 – A LAVAGEM CÁUSTICA DA CROSTA DE CAL.....	47
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
5.1 - CONCLUSÕES.....	56
5.2 - SUGESTÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Solubilidade da gibsita em solução de aluminato de sódio. Fonte: HARATO <i>et. al.</i> (1982).....	6
Figura 2.2	Representação esquemática do fluxo de licor rico passando pelas operações de decantação e filtração.....	7
Figura 2.3	Etapa de filtração do licor rico em um filtro de pressão vertical.....	8
Figura 2.4	Representação do fluxo do licor nas operações da refinaria e os dois pontos de adição de cal na Hydro Alunorte.....	10
Figura 2.5	(a) Cal virgem totalmente calcinada, (b) Cal virgem calcinada a elevadas temperaturas e (c) cal virgem calcinada a baixas temperaturas, respectivamente. Fonte: (www.quallical.com.br).....	12
Figura 2.6	Comportamento de hidratação de variadas cales calcinadas a mesma temperatura de 950°C. Fonte: LIBBY (1983).....	14
Figura 2.7	Diferenças morfológicas relacionadas as variações de propriedades físicas da cal virgem. Fonte: LIBBY (1983).....	15
Figura 2.8	Comportamento da hidratação de cales calcinadas a temperaturas variando entre 950-1300°C. Fonte: LIBBY (1983).....	16
Figura 2.9	Mudanças na composição do licor e efeito do ponto de adição de cal no processo de carbonatação, onde B são resultados da amostra sem adição de leite de cal, C são os resultados da amostra com adição de leite de cal na moagem e na saída da digestão. E, por fim, F os resultados da amostra cuja adição de leite de cal ocorreu somente na moagem. Fonte: ALVES e BORGES (2000).....	19
Figura 2.10	Efeito da adição de carbonato de cálcio na autoprecipitação da gibsita na lama vermelha. Fonte: HARATO <i>et al.</i> (1982).....	21
Figura 2.11	Variações na forma do carbono conforme variação de pH da solução aquosa. Fonte: (http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/c.htm).	23
Figura 2.12	Moinho de cal na Hydro Alunorte.....	25
Figura 2.13	Representação esquemática do fluxo de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte.....	26
Figura 2.14	Tubulação incrustada.....	29
Figura 2.15	Demonstração da área de incrustação com cal na unidade de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte.....	30

Figura 2.16	Quantidade de leite de cal gerado conforme variação da disponibilidade e vazão de alimentação de cal versus necessidade diária de consumo para atendimento as metas de produção.....	33
Figura 3.1	(a) Cal virgem na forma em que é enviada para o moinho; (b) Crostas recolhidas do sistema de recalque dos moinhos e cortadas em formato cúbico.....	34
Figura 3.2	Microscópio eletrônico de varredura.....	36
Figura 4.1	Difratograma obtido para a crosta de cal.....	40
Figura 4.2	Fotomicrografia da crosta de cal (180X).....	41
Figura 4.3	Fotomicrografia da crosta de cal (5.000X).....	41
Figura 4.4	Fotomicrografia da crosta de cal (10.000X).....	42
Figura 4.5	Fotomicrografia da crosta de cal com o espectro de EDS obtido sobre uma partícula analisada.....	42
Figura 4.6	Levantamento histórico de pH das águas industriais oriundas das áreas 46A e 46C.....	44
Figura 4.7	Desvio padrão dos dados mensais de pH das águas industriais oriundas das áreas 46A e 46C.....	44
Figura 4.8	Representação do comportamento do pH e da temperatura da mistura de água e cal virgem nos primeiros seis minutos da reação de hidratação.....	46
Figura 4.9	Diagrama de probabilidade normal dos resíduos para taxa de dissolução.....	49
Figura 4.10	Gráfico de Pareto que classifica os fatores com efeitos significantes para taxa de dissolução.....	50
Figura 4.11	Efeitos principais sobre a taxa de dissolução da crosta de cal.....	50
Figura 4.12	Diagrama de probabilidade normal dos resíduos para taxa de dissolução.....	52
Figura 4.13	Gráfico Pareto que classifica os fatores com efeitos significantes para o CaO dissolvido.....	53
Figura 4.14	Efeitos principais sobre o CaO dissolvido.....	54
Figura 4.15	Tanque de descarga do moinho E-8D-2X vista de cima (da abertura do tanque) cujas bombas da saída deste tanque apresentavam dificuldade de bombeamento de leite de cal.....	54
Figura 4.16	Tanque de descarga do moinho E-8D-2X, vista de cima (da abertura do tanque) após a lavagem cáustica.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Especificação técnica da cal virgem utilizada na Hydro Alunorte.....	11
Tabela 2.2	Propriedades físico químicas de cales virgens e seus respectivos calcários de origem. Fonte: LIBBY (1983).....	13
Tabela 2.3	Concentração de aluminato em solução (em g/L de Al_2O_3) em função do tempo para cada concentração de cálcio adicionado a solução. Fonte: (HAVERTY <i>et al.</i> , 2005).....	20
Tabela 2.4	Tempo de parada de cada moinho para rotina de limpeza.....	27
Tabela 2.5	Vazão de leite de cal total para a digestão por conjunto de linhas em m^3/dia	31
Tabela 2.6	Vazão de leite de cal para preparação de auxiliar de filtração.....	32
Tabela 2.7	Capacidade de produção de leite de cal na Hydro Alunorte.....	32
Tabela 3.1	Condição dos experimentos utilizando solução preparada com soda virgem e água.....	38
Tabela 4.1	Análise química da cal virgem (fornecedor Carbomil) e da crosta de cal.....	39
Tabela 4.2	Composição atômica do espectro de EDS de uma partícula específica da crosta de cal.....	43
Tabela 4.3	Composição química água industrial da área 46C.....	45
Tabela 4.4	Propriedades físicas da água industrial área 46C.....	45
Tabela 4.5	Matriz de resultados.....	47
Tabela 4.6	Análise de variância para taxa de dissolução.....	48
Tabela 4.7	Estimativas dos efeitos e coeficientes para unidades não codificadas...	48
Tabela 4.8	Análise de variância para o CaO dissolvido.....	51
Tabela 4.9	Estimativas dos efeitos e coeficientes para unidades não codificadas...	51

NOMENCLATURA

ABAL	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO
ALN-PRO	PROCEDIMENTO OPERACIONAL DA HYDRO ALUNORTE
AS	ÁREA DE SUPERFÍCIE
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS X
EDS	ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
pH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
PPC	PERDA POR CALCINAÇÃO
TCA	TRICÁLCIO ALUMINATO DE SÓDIO

LETRAS GREGAS

$\Delta T'_6$	Incremento de Temperatura nos 6 Primeiros Minutos de Hidratação
$\Delta T_{\text{máx}}$	Incremento Total de Temperatura

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS E MOTIVAÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre e o mais abundante entre os elementos metálicos. Suas propriedades, como leveza, alta condutividade elétrica, grande resistência a corrosão e baixo ponto de fusão, permitem que seja utilizado de forma extensiva para a produção de diversos itens, tais como ligas metálicas, laminados e extrudados. Considerando a quantidade e o valor do metal empregado, o uso do alumínio excede o de qualquer outro metal, exceto o do ferro. É um material importante em múltiplas atividades econômicas, como no tratamento de água e nas indústrias metalúrgica, aeronáutica, farmacêutica e alimentar (CARDOSO et al, 2011).

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais (bauxita). A rota comercial mais importante para a extração da alumina na bauxita é o processo Bayer, que é utilizado para a manufatura de hidróxido e de óxido de alumínio. No processo Bayer, é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boehmita e à diáspora: esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica, NaOH, sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita (CONSTANTINO et al., 2002).

A adição de CaO, na etapa de dissolução da alumina presente na bauxita, tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio. A etapa seguinte, denominada clarificação, consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio, $NaAl(OH)_4$ que em seguida precipita tornando-se alumina tri-

hidratada e também alumina quando submetida a aquecimento a altas temperaturas, que é o insumo para a indústria do alumínio (CONSTANTINO et al, 2002).

O consumo de bauxita e de alumina, matérias-primas do alumínio, está diretamente relacionado a produção do metal. O comércio realiza-se com as grandes produtoras de alumínio por meio de contratos de longo prazo, assegurando o fornecimento do material e os preços. Nos últimos anos, a elevação no consumo de alumínio tem sido motivada pelo crescente consumo chinês. Em 2000, a demanda chinesa respondia por 12,9 % do consumo mundial. Em 2010, essa porcentagem passou a 41,3 %, tornando a China o país que obteve maior elevação em seu consumo (CARDOSO et al, 2011).

Segundo Milton Rego, presidente da ABAL, a China apresentou queda no ritmo de crescimento de demanda chinesa por alumínio primário, mas continua sendo o país com os maiores investimentos em novas fábricas, situação que se traduz em excesso de oferta de metal (ABAL, 2015).

Em 2015, a indústria do alumínio no Brasil está revisando suas projeções em meio à retração de importantes mercados, como o de construção civil e de embalagens que vinham em trajetória de crescimento. Construção civil e transportes são os mercados que mais demandam alumínio no Brasil, respectivamente (DCI, 2015).

Segundo Svein Richard (2014), resultados da Hydro tem sido afetados pelas baixas de preço do alumínio no mercado. Nestas condições, o que resta é elevar a quantidade produzida e reduzir os custos de produção.

Atualmente, uma pequena unidade de preparação de leite de cal pode contribuir para a melhoria dos resultados da refinaria caso os fatores que hoje contribuem para a sua redução de disponibilidade sejam entendidos e eliminados.

A unidade já vem operando em sua capacidade nominal e nesta capacidade não consegue atender a condição máxima de consumo de leite de cal que a refinaria venha a exigir. Porém, incrustações no sistema reduzem a disponibilidade gerando maiores transtornos a produção de alumina.

Este estudo visa compreender as causas deste problema de indisponibilidade e quais opções são mais viáveis à companhia de maneira a evitar perdas de produção de alumina, tal como detalhado nos objetivos a seguir.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar os principais fatores que tem causado elevadas taxas de incrustação e consequente perda de disponibilidade do sistema de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte. E com isso, estudar métodos mais eficientes de manutenção de limpeza desta unidade.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da qualidade da cal e da água de diluição na formação do leite de cal
- Entender a influência de componentes presentes na água industrial utilizada na preparação do leite de cal.
- Estudar o produto de solubilidade do componente incrustante e verificar se variações de pH e temperatura na preparação de leite de cal podem influenciar a incrustação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O PROCESSO BAYER

Na indústria do alumínio, o primeiro estágio da manufatura do metal consiste no refino da bauxita produzindo então a alumina. Dentre os processos utilizados para o refino da alumina, o processo Bayer é o mais utilizado em escala mundial (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

Em 2018, O processo Bayer comemorará seu 130º aniversário. Ele foi desenvolvido pelo austríaco Karl Joseph Bayer (1847 – 1904). Os princípios básicos deste processo desde então não sofreram mudanças. Contudo várias melhorias puderam contribuir nos aspectos de engenharia que sustentam este processo. Pode-se citar como um exemplo de evolução de engenharia no processo Bayer, o primeiro digestor que era um vaso horizontal com 2,5 m de comprimento e 1m de diâmetro e operava por batelada com capacidade de tratamento de 4 a 5 toneladas de bauxita ao dia. Desde esse tempo, o crescimento da demanda forçou inicialmente o crescimento dos equipamentos e hoje em dia, o crescimento da eficácia dos equipamentos, os processos tornaram-se contínuos, sem falar na precipitação e recuperação de energia que tornam o processo de refino da bauxita mais econômicos e por isso, factível (OSTAP, 2000).

O processo Bayer consiste em digerir a bauxita com solução concentrada de soda cáustica, na presença de aluminato de sódio reciclado, à temperatura e pressão elevadas, para solubilização dos minerais que contem alumina, onde, após a expansão para pressão atmosférica, os materiais não atacados são removidos, por decantação e/ou filtração, como lama vermelha residual, separando-se do licor rico em alumina dissolvida. Este licor é resfriado a aproximadamente 62 °C e, então, agitado com uma carga de semente de gibsite durante um período de 20 a 50 horas. Parte da alumina dissolvida é precipitada na semente e removida como produto (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

2.1.1 A Extração da Alumina Gibsítica

Existem na bauxita, dois minerais de interesse para as fábricas Bayer: gibsita e boehmita. A gibsita $[Al(OH)_3]$ é relativamente mais solúvel em soluções soda cáustica – aluminato e é atacada substancialmente em processo de digestão a baixa temperatura (140 °C) dando origem ao aluminato de sódio solúvel (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



Embora não se conheça em sua plenitude a estrutura do aluminato de sódio, algumas das suas propriedades tem sido bem caracterizadas. Em solução, ele se eletrolisa como um único eletrólito monovalente (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



A medida que a relação molar se aproxima de 1, a solução se torna instável e tende a decompor o aluminato formando a gibsita (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



O objetivo da digestão é extrair o máximo de gibsita da bauxita. Dependendo da bauxita e do controle de extração, plantas Bayer conseguem dissolver em torno de 90 a 95 % da gibsita nas condições de digestão. Ou seja, a solubilidade da gibsita aumenta em solução cáustica quando em elevação de temperatura, elevação da concentração cáustica, ou também, pelas variações de impurezas presentes na bauxita (OSTAP, 2000).

A solubilidade da gibsita normalmente é expressa em relação alumina-cáustico expresso em g/L de alumina. A solubilidade pode aumentar não apenas por causa do aumento da concentração cáustica, mas quando cada g/L de cáustico está livre para se associar com a alumina (OSTAP, 2000).

Na Figura 2.1, Harato et. al. (1982) mostra a solubilidade da gibsita em licores a variadas condições de concentração cáustica. Neste caso, foi utilizado a relação cáustico/alumina. Pode-se notar, em todos os casos, a solubilização da alumina gibsítica pela elevação da alumina dissolvida no licor, em termos da relação $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ quando elevada a temperatura. Neste caso, manteve-se a relação inicial para todas as amostras (HARATO et. al., 1982).

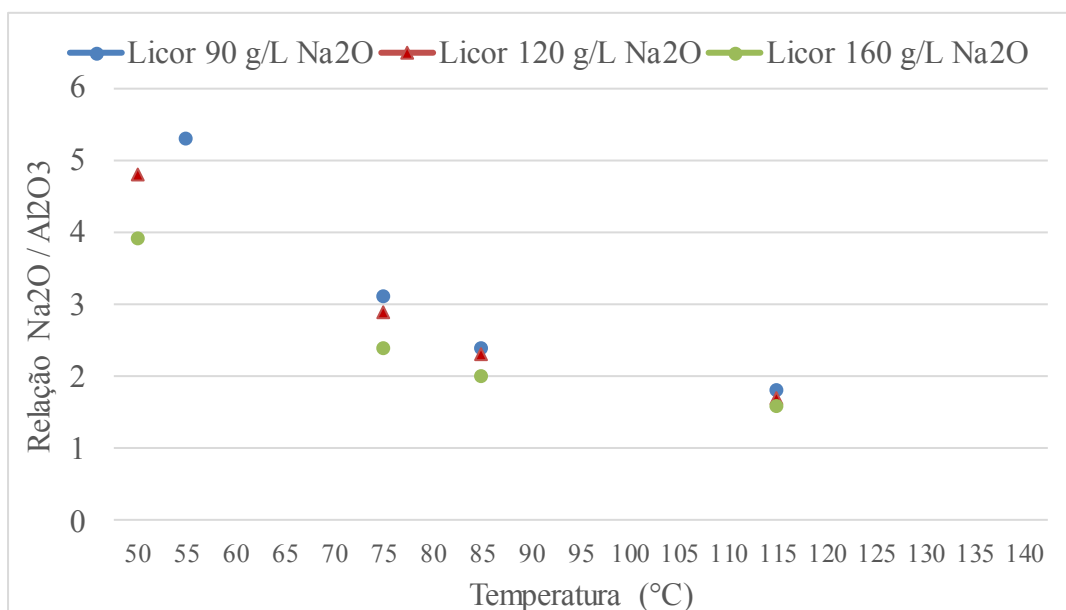


Figura 2.1 - Solubilidade da gibsita em solução de aluminato de sódio.
Fonte: HARATO *et. al.* (1982).

2.1.2 A Filtração do Licor Rico: Etapa Crucial para o Controle da Qualidade e Garantia de Produção

A maioria das refinarias de alumina clarificam polpa de bauxita digerida usando uma combinação entre sedimentação da lama vermelha e filtração do licor rico em aluminato de sódio, ver Figura 2.2. Usualmente, 99 % dos sólidos de lama são removidos nos decantadores de lama vermelha, enquanto que o restante dos sólidos que se encontram em suspensão no licor de transbordo do decantador são removidos, em sua maioria, na etapa de filtração de polimento (BARHAM, et.al., 2000).



Figura 2.2 - Representação esquemática do fluxo de licor rico passando pelas operações de decantação e filtração.

A filtração de polimento garante a remoção máxima dos sólidos em suspensão de maneira a garantir o controle de qualidade da alumina tri-hidratada e conseqüentemente da alumina calcinada. Na Hydro Alunorte cinco linhas de produção fazem uso dos filtros de pressão vertical na etapa de filtração de polimento. Quando o licor rico chega na etapa de filtração, ele já vem misturado com o auxiliar de filtração (TCA) na proporção de 1 t lama/10 t TCA. Ele alimenta o filtro a uma vazão de 400 m³/h. O filtro, por sua vez, é equipado com 21 telas metálicas com dutos em apenas uma lateral que é por onde o licor sairá do filtro. Cada tela é revestida com tecido filtrante onde a torta de lama se depositará para que a filtração do licor possa ocorrer. Os sólidos do TCA é que irão garantir a formação de um leito de captura dos sólidos de lama presentes no licor rico. Uma representação deste processo pode ser vista na Figura 2.3 (ALUNORTE, 2002).

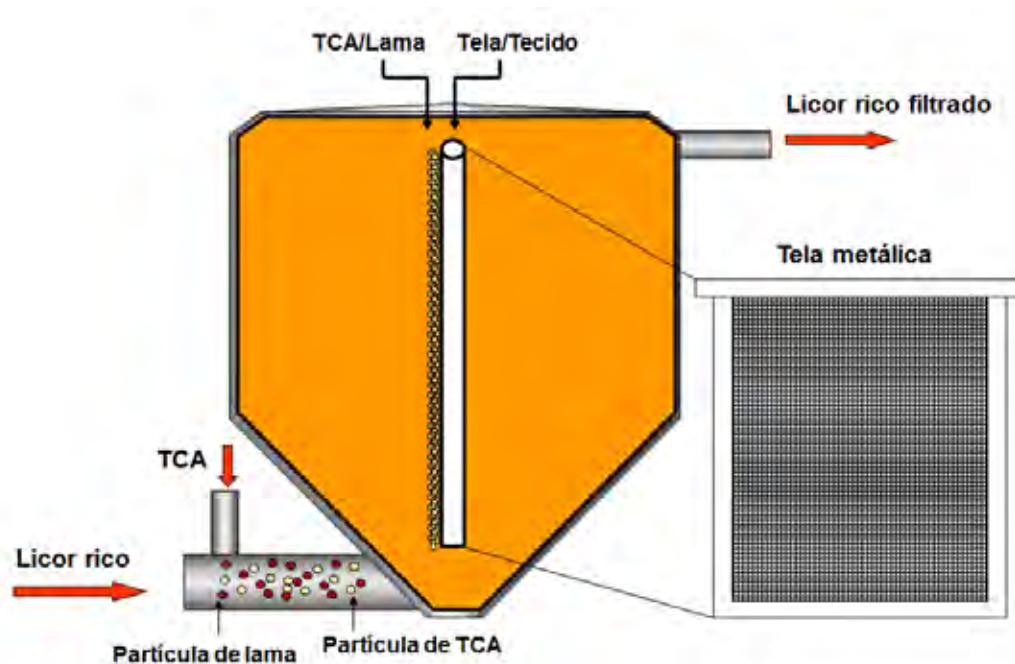


Figura 2.3 - Etapa de filtração do licor rico em um filtro de pressão vertical.

A filtração do licor rico em aluminato de sódio é um passo crucial na operação e caracteriza-se como área de gargalo da maioria das refinarias de alumina. As restrições para boa operação das áreas de filtração de licor rico, devem-se a alguns fatores como excesso de massa de lama presente no licor que alimenta os filtros, baixa permeabilidade da torta de lama formada no filtro, excesso de polímero de floculante oriundo da etapa de sedimentação da lama vermelha nos decantadores. Outro problema comum a maioria das plantas é a precipitação da alumina tri-hidratada sobre o tecido filtrante (na torta de lama) ou nos poros do tecido filtrante, o que resulta no tamponamento da região de filtração do equipamento (torta/tecido/tela metálica) com a formação de uma dura camada de crosta. Neste caso, uma considerável carga de manutenção e esforços são necessários para retornar o filtro a sua condição normal de operação sob a pena de uma elevação considerável no custo de produção (KILDEA e THOMAS, 2000).

2.2 A CAL NO PROCESSO BAYER

2.2.1 A Cal

Advém do carbonato de cálcio (CaCO_3) que é um mineral inorgânico quimicamente inerte com características alcalinas. Na natureza, o carbonato de cálcio pode ser encontrado em minerais em duas formas cristalinas: aragonita, que representa a forma ortorrômbica e a calcita, que apresenta a forma romboédrica ou trigonal (ARAI e DUARTE, 2010).

Este mineral é bastante abundante, que corresponde cerca de 4 % da crosta terrestre, encontrado em seu estado natural na forma de rocha, constituída em sua maior parte de carbonato de cálcio (CaCO_3), contendo quantidades variáveis de carbonato de magnésio (MgCO_3). Existe uma grande variedade de tipos de calcário. Esta variedade engloba desde o calcário com alto teor de cálcio, até a dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) (BRADY, 1977).

O CaCO_3 representa o composto inorgânico mais importante do ciclo do carbono (através do processo de carbonatação natural, o CaCO_3 é o mineral que mais imobiliza o CO_2 lançado na atmosfera). Este mineral é tido como o responsável por manter constante o pH das águas naturais. É muito utilizado na indústria de cimentos, de papel e de tintas. Apesar de seus atributos positivos, o CaCO_3 é um dos maiores causadores de incrustação salina em sistemas de aquecimento de água, torres de resfriamento, plantas de dessalinização e no escoamento de fluidos aquosos (ARAI e DUARTE, 2010).

Quando aquecido a elevadas temperaturas, o carbonato de cálcio desprenderá gás carbônico (CO_2) transformando-se em óxido de cálcio anidro (CaO), também chamado de cal virgem (CETEC, 1984).

Pela multiplicidade de suas aplicações, a cal – virgem e hidratada – está entre os produtos de origem mineral de maior consumo mundial. O produto ganha ainda maior expressão quando se conhece os vários setores industriais e sociais que o utilizam. Nas indústrias químicas e minero-metalúrgicas, suas aplicações abrangem a siderurgia, metalurgia dos não-ferrosos, produtos químicos, tratamento de água e esgotos, tintas, borracha, óleos, reagentes para eliminação de SO_x , etc. Somando-se com aplicações na

construção civil, agricultura, saúde e no lar, suas utilidades chegam a quase uma centena (GUIMARÃES, 1998).

Na Hydro Alunorte, a cal chega na forma sólida, é hidratada e o leite de cal é enviado até o estágio inicial da etapa de digestão da bauxita e também é enviada à área de preparação de auxiliar de filtração (TCA) sendo adicionado na alimentação da área de filtração do licor rico em aluminato de sódio. A Figura 2.4 apresenta os dois pontos de adição da cal na Hydro Alunorte.

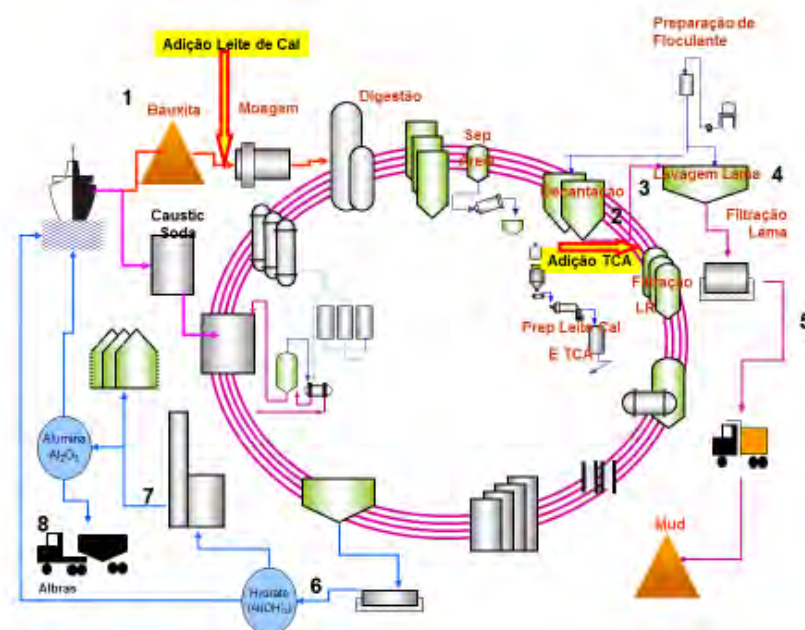


Figura 2.4 - Representação do fluxo do licor nas operações da refinaria e os dois pontos de adição de cal na Hydro Alunorte.

A cal utilizada no processo de produção da Hydro Alunorte é do tipo calcítica e, para fins de controle de qualidade, ela deve atender a alguns parâmetros de especificação técnica, tal como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Especificação técnica da cal virgem utilizada na Hydro Alunorte.

Características Físicas		Composição Química	
Granulometria	< 25mm	CaO _{Total}	≥ 90%
Massa Específica	0,85 a 0,96 t/m ³	CaO _{Disponível}	≥ 85%
Peso Específico	3,3	MgO	≤ 5,0%
Umidade	0,0%	SiO ₂	≤ 2,5%
Inerte	≤ 5,0%	Perda por Calcinação	≤ 5,0%
Reatividade em água	37°C a 55°C em 360s		

2.2.2 Hidratação da Cal

A hidratação do CaO em água ou soluções cáusticas pode ser apresentada da seguinte forma:



Conforme o mecanismo, a hidratação inicial do CaO precede da dissolução do Ca(OH)₂ em uma interface sólido líquido e em seguida a difusão dos íons Ca²⁺ e OH⁻ a partir desta interface (WHITTINGTON, 1996).

A qualidade de uma boa cal hidratada está ligada proporcionalmente a cal virgem utilizada para a sua produção. Uma das principais características da cal virgem são as condições de calcinação sofridas. A Figura 2.5 representa as 3 condições de calcinação de uma partícula de óxido de cálcio. Quando a rocha calcária é calcinada em temperatura ideal, formam-se partículas constituídas essencialmente por óxido de cálcio, como mostra Figura 2.5.a (SILVA, 2007).

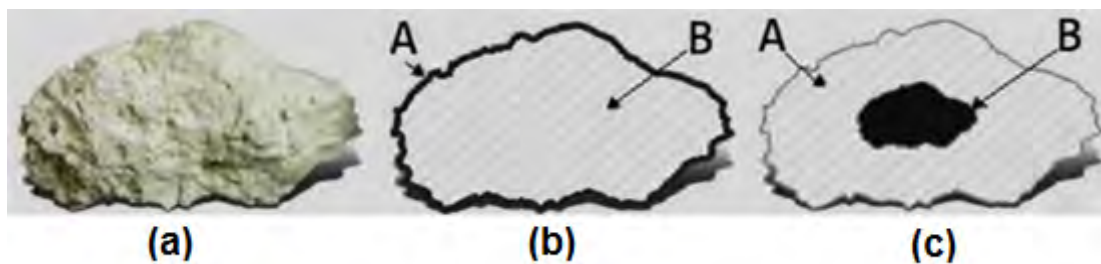


Figura 2.5 - (a) Cal virgem totalmente calcinada, (b) Cal virgem calcinada a elevadas temperaturas e (c) cal virgem calcinada a baixas temperaturas, respectivamente. Fonte: www.quallical.com.br.

Se a cal virgem for calcinada em temperatura acima da ideal forma-se uma camada superficial de aproximadamente 0,8 a 1,2 mm de composto de cálcio sinterizado de alta dureza apresentando-se na forma de areia abrasiva, solúvel em ácido clorídrico, porém, não é solúvel em água no tempo hábil do processo de tratamento, tal como mostra a Figura 2.5.b. Se a cal virgem for calcinada em temperatura abaixo da ideal, o núcleo de carbonato de cálcio permanece, diminuindo assim o teor de cálcio disponível e aumentando o teor de CO_2 . A Figura 2.5.c mostra uma partícula de cal virgem mal calcinada comumente existente que varia de 3 a 5 % do produto calcinado. A parte indicada externa é a parte calcinada na forma de óxido de cálcio e a parte interna é a parte mal calcinada que apresenta resíduo de calcário que é pouco solúvel em água (SILVA, 2007).

A Tabela 2.2 apresenta propriedades físicas de variadas cales calcinadas por 2 horas a temperatura de 950 °C e as respectivas composições químicas dos calcários originados:

Tabela 2.2 - Propriedades físico químicas de cales virgens e seus respectivos calcários de origem. Fonte: LIBBY (1983).

Amostra N°	Leite de Cal				Cal Virgem						
	AS (m ² /g)	$\Delta T'_6$ (°C)	ΔT_{max} (min)	CaO _D (%)	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	SiO ₂	PPC
					(%)						
410302	0,6	0,7	41	80	48,8	3,2	0,1	0,11	0,30	2,99	42,2
410153	1,2	6,5	16	96	55,1	0,5	0,2	0,07	0,07	0,81	43,6
410309	1,2	8	3	94	54,4	0,5	0,2	0,19	0,07	1,05	42,3
410211C	1,3	2,5	4,5	87	52,6	0,7	0,7	0,22	0,12	2,32	42,0
410307A	1,8	9	5,5	88	51,4	3	0,3	0,13	0,01	1,23	43,1
410310A	1,9	14	2,5	97	55,1	0,3	0,1	0,07	0,03	0,37	42,6
410313A	2,0	12	6	95	54,8	0,3	0,0	0,13	0,01	1,03	43,4
410316A	2,0	16	4,5	93	54,2	0,5	0,2	0,64	0,07	0,53	41,9
410312A	2,1	18	3,5	95	54,5	0,4	0,2	0,09	0,04	0,76	42,4
410313B	2,1	20	9	97	55,5	0,2	0,0	0,08	0,00	0,73	43,5
410311B	2,2	15	3,5	94	54,3	0,3	0,4	0,10	0,03	0,87	42,5
410308	2,3	14	2,5	94	54	0,5	0,2	0,14	0,04	0,85	42,7
410310B	2,5	25	2,5	98	55,6	0,2	0,0	0,03	0,02	0,62	43,3
410307C	2,7	30	1,5	97	55,1	0,2	0,1	0,05	0,04	0,44	43,1
410312B	3,0	24	1,5	97	55,3	0,3	0,1	0,07	0,03	0,40	43,2
410147	3,0	19	3,5	94	54,5	0,2	0,6	0,28	0,04	0,50	43,5
410316B	3,8	36	1,5	99	55,8	0,2	0,0	0,10	0,02	0,08	43,3
410306B	4,6	54	0,2	97	55,1	0,4	0,1	0,06	0,01	0,38	43,6

Em que AS representa Área de Superfície, CaO_D representa CaO disponível e PPC representa perda por calcinação.

A eficiência desta reação depende em grande parte da temperatura da hidratação, mas também depende das variações das propriedades físicas intrínsecas de cada cal impactadas pelas condições de calcinação e pelas propriedades físicas e químicas do calcário originado. A Figura 2.6 apresenta diferentes comportamentos de hidratação de algumas cales apresentadas na Tabela 2.2. Pode-se perceber que variações na área de superfície das cales calcinadas correspondem a variações na velocidade de hidratação dessas cales (LIBBY, 1983).

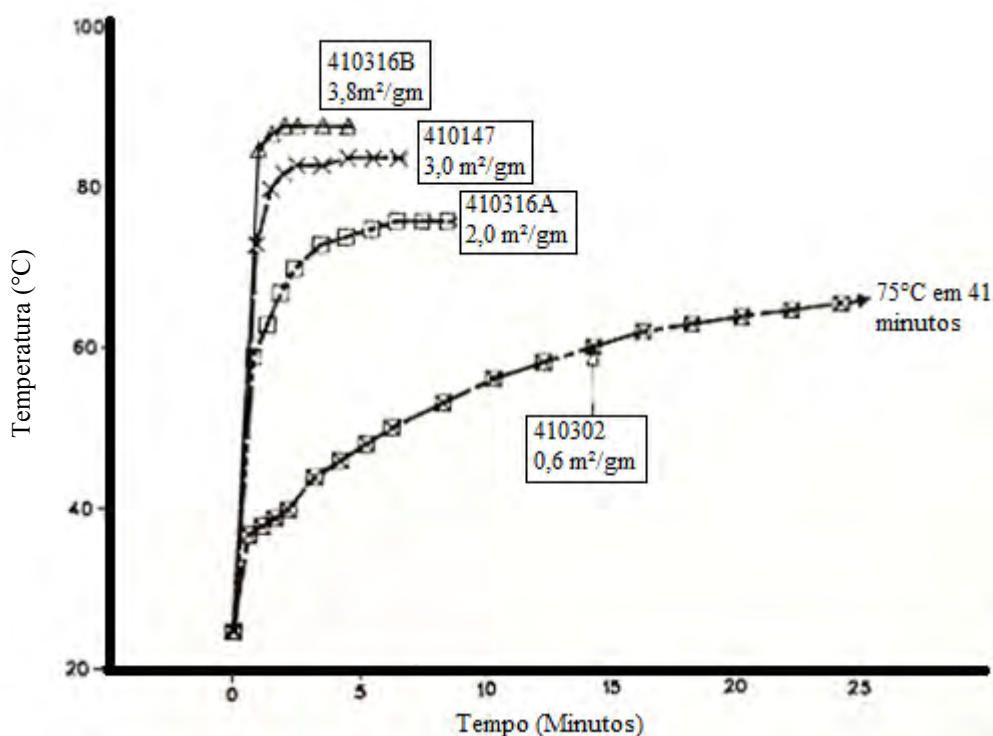


Figura 2.6 - Comportamento de hidratação de variadas cales calcinadas a mesma temperatura de 950°C. Fonte: LIBBY (1983).

Avaliando a morfologia de ambas cales calcinadas a 950 °C, porém uma com moderada velocidade de hidratação e outra com alta velocidade de hidratação, foi identificado que a cal com moderada reatividade possui grandes poros entre as partículas de CaO, porém nas próprias partículas de CaO não foi possível visualizar poros internos tal como demonstra a Figura 2.7.a. Já a cal com elevada reatividade, representada na Figura 2.7.b, possui poros tanto dentro das partículas de CaO quanto

entre elas, permitindo maior acesso da água ou outro reagente líquido acelerando, com isso a hidratação. A presença de pequenos poros nos internos da partícula de CaO resulta no aumento da área de superfície (LIBBY, 1983).

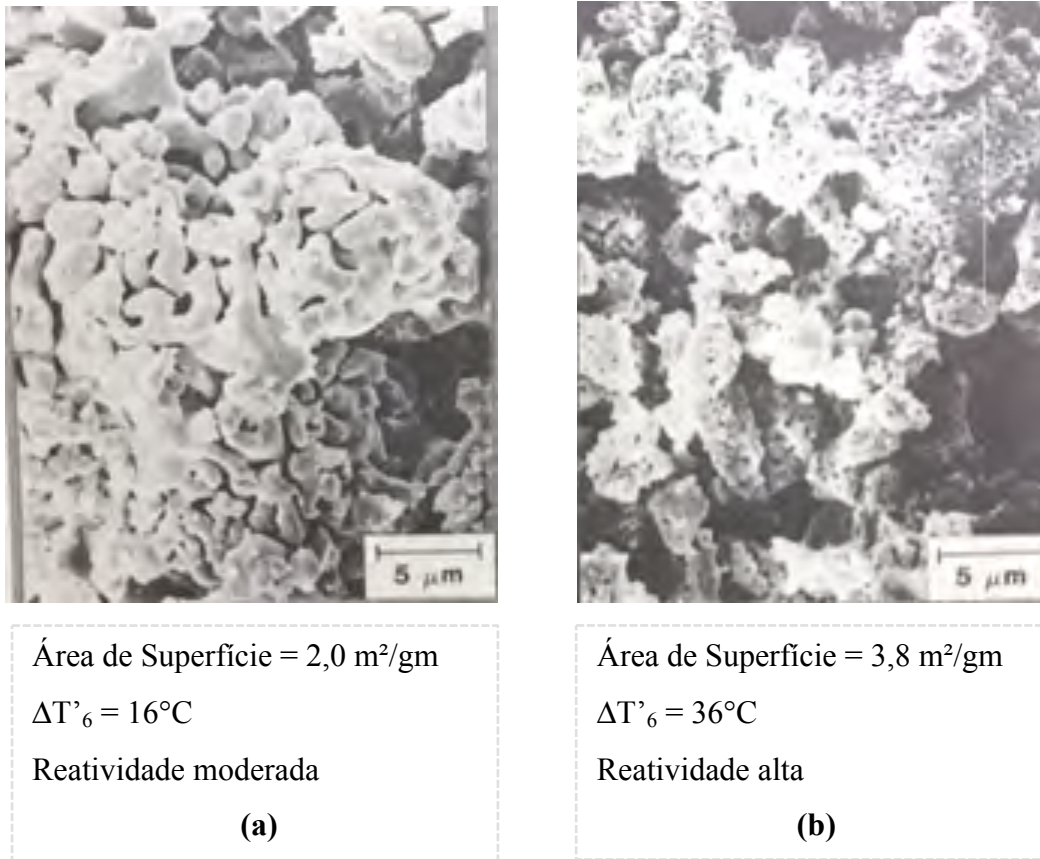


Figura 2.7 - Diferenças morfológicas relacionadas as variações de propriedades físicas da cal virgem. Fonte: LIBBY (1983).

Por outro lado, as condições do processo de calcinação (tempo de residência e temperatura), possui o maior efeito sobre a área de superfície. Calcinação a baixas temperaturas resulta no aumento da área de superfície, mas precisa de um elevado tempo de residência para concluir a descarbonatação. A calcinação a elevadas temperaturas causa uma sinterização parcial dos cristais de CaO resultando numa significativa perda de área de superfície. O efeito do aumento da temperatura de calcinação no comportamento de hidratação e na área de superfície podem ser vistos na Figura 2.8 (LIBBY, 1983).

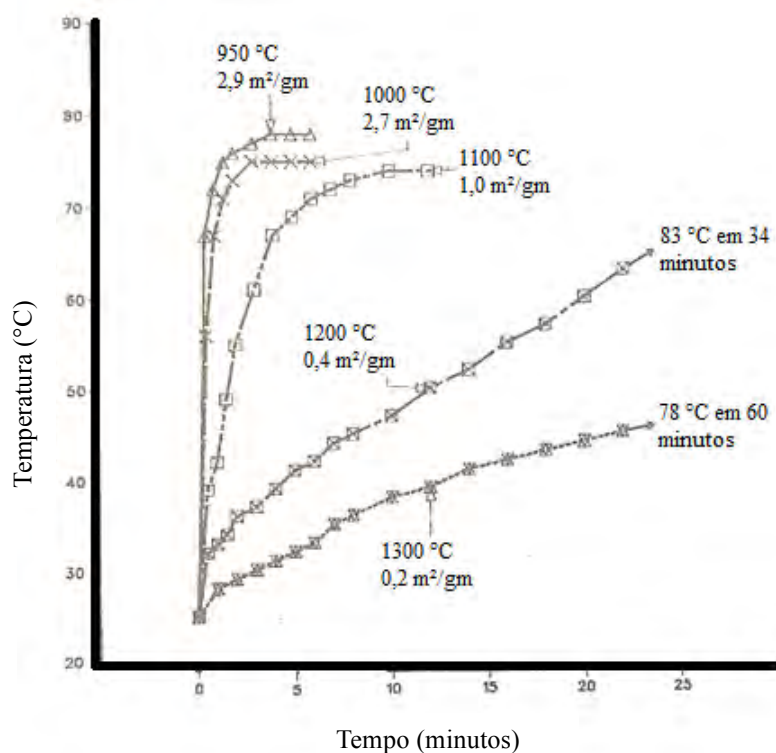


Figura 2.8 - Comportamento da hidratação de cales calcinadas a temperaturas variando entre 950-1300°C. Fonte: LIBBY (1983).

2.2.3 Reações Químicas da Cal no Processo Bayer

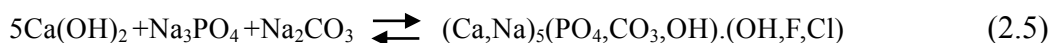
2.2.3.1 Reação de Cal com Fosfato

Todas as bauxitas utilizadas para a extração de alumina, contém uma certa quantidade de fosfato o qual se dissolve durante o processo de digestão. Se o nível de fosfato for muito alto ele precipita na forma de cristais de $\text{NaF} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, principalmente nas partes mais frias do circuito Bayer como a filtração de polimento, causando problemas de redução de fluxo devido incrustações. Por outro lado, se esse fosfato se mantiver dissolvido no licor, poderá afetar a pureza da alumina (ALVES e BORGES, 2000)

O teor de fosfato presente na maioria das bauxitas está em torno de 0,02 a 0,20 % P_2O_5 . Até 90 % do fosfato pode ser dissolvido no licor na digestão da bauxita a baixas temperaturas. Devido o fosfato ser altamente indesejável no refino do alumínio a especificação máxima para seu teor na alumina é de 0,001 % P_2O_5 . O que significa dizer

que controles precisam existir para evitar a elevação do teor de fósforo dissolvido no licor (OSTAP, 2000).

Acredita-se que as principais reações de cal com o fosfato resultam na formação de fosfato de cálcio, o qual reage subsequentemente com o excesso de cal, com o carbonato de sódio e outros sais (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



A equação não é bem balanceada devido à dificuldade em conhecer a composição exata do produto da reação, denominado de carbonato de apatita. Ele é o composto de cálcio mais insolúvel formado no processo de digestão a baixa temperatura. Ao precipitar mistura-se aos sólidos de lama vermelha que são removidos durante a etapa de sedimentação (OSTAP, 2000).

2.2.3.2 A Cal para Caustificação

Licores de aluminato de sódio de refinarias Bayer, carbonatam com o tempo formando carbonato de sódio (Na_2CO_3) em equilíbrio com o dióxido de carbono atmosférico e por meio de minerais carbonatados e da oxidação de carbono orgânico introduzidos no processo pela própria bauxita. A carbonatação do licor resulta na perda do cáustico livre (NaOH), o que pode ser controlado por meio da adição de cal no licor a fim de precipitar o carbonato na forma de CaCO_3 , recuperando o cáustico livre no processo. Este processo é chamado de caustificação. Em muitas refinarias, a adição de cal ocorre na etapa de lavagem da lama vermelha. Já em outras refinarias (como é o caso da Hydro Alunorte) a cal é misturada a bauxita antes da etapa de digestão (LIBBY, 1983).

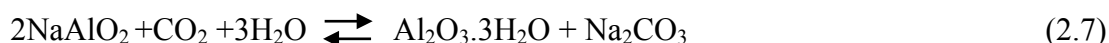
XUNGAO (1988) reuniu em seu artigo algumas propostas anteriormente divulgadas quanto a precipitação do hidrato por meio do processo de decomposição por carbonatação:

A equação mais básica de carbonatação foi apresentada da seguinte forma:



Porém, outra teoria foi proposta em seu artigo: Para licores de aluminato de sódio, é sabido que após a carbonatação a relação molar $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ decresce, ou seja, a concentração de Al_2O_3 dissolvida é elevada, saturando o licor que se torna instável, reações de hidrólise ocorrem e o hidrato é precipitado em um mecanismo de decomposição que ocorre quando em adição de semente.

Para tanto sugeriu a possibilidade de o dióxido de carbono reagir diretamente com o aluminato no licor forçando sua decomposição em carbonato e hidrato (XUNGAO, 1988):



O que poderia justificar o fenômeno que causa a instabilidade do licor mesmo em processos onde não existe adição forçada de CO_2 . Para tanto, sabe-se que a presença de cal no processo Bayer provoca um efeito contrário no licor, estabilizando-o nas etapas de digestão, decantação da lama e filtração do licor rico e quando em excesso, também na própria etapa de precipitação do hidrato.

Após ensaios experimentais em laboratório com a bauxita e licor da própria refinaria, ALVES e BORGES (2000) concluíram que, para as condições presentes na Hydro Alunorte, quando sem adição de cal, o licor sofreu carbonatação acentuada com consequente perda de soda e redução de relação em um período de quatro horas. Segundo os autores, devido a carbonatação ser uma reação endotérmica, provocou a queda de temperatura do licor e consequente supersaturação do licor, principalmente nas primeiras quatro horas (Ver Figura 2.9, curvas B).

Já para o processo onde foi dosado cal hidratada na forma de leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), antes da etapa de digestão, a estabilidade do licor foi razoável, apenas nas primeiras duas horas, porém com presença de carbonatação do licor e perda de soda pela reação com carbonato de cálcio (Ver Figura 2.9, curvas F).

A conclusão do seu estudo foi que o licor da Hydro Alunorte tem facilidade em carbonatar, ou seja, a adição de Ca(OH)_2 para controle de fosfato e estabilidade, pode ser afetada por esta característica, sendo assim, seria recomendável que a adição ocorresse parte antes e parte após a digestão com o objetivo de dificultar essa carbonatação, garantindo uma boa estabilidade do licor, conforme curvas C da Figura 2.9 (ALVES e BORGES, 2000).

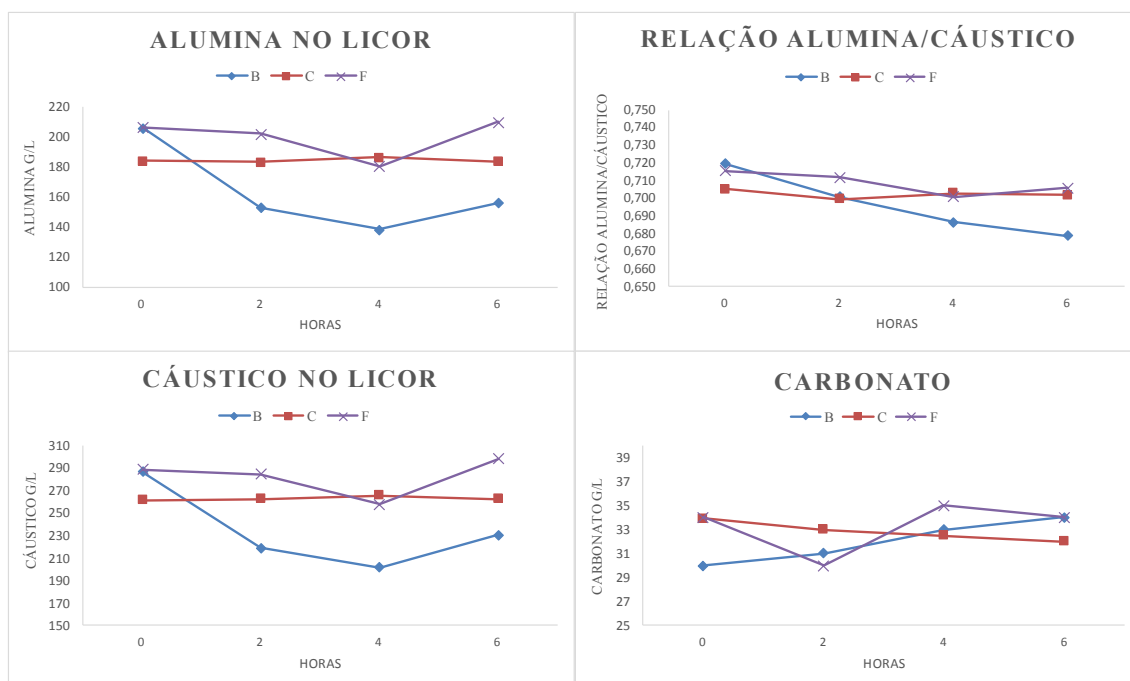


Figura 2.9 - Mudanças na composição do licor e efeito do ponto de adição de cal no processo de carbonatação, onde B são resultados da amostra sem adição de leite de cal, C são os resultados da amostra com adição de leite de cal na moagem e na saída da digestão. E, por fim, F os resultados da amostra cuja adição de leite de cal ocorreu somente na moagem. Fonte: ALVES e BORGES (2000).

Para KUMAR e CARNEIRO (1993) acredita-se que a presença de Ca^{2+} na solução contribua para estabilizar o licor da precipitação de alumina tri-hidratada. O motivo real ainda não é bastante claro. Uma das explicações de aceitação ampla é que a presença de radicais de cálcio provoque o “envenenamento” de sementes que, de outro modo, iriam induzir a precipitação de alumina tri-hidratada (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

Como a concentração de cálcio (CaO ou Ca(OH)₂) em solução decresce significativamente em presença de gibsita, isto indica uma forte afinidade do cálcio nessas formas com a gibsita. Contudo, o mecanismo de como o cálcio influencia na cristalização da gibsita não é claro. Porém, o efeito estabilizante da decomposição do aluminato novamente pode ser visto nos estudos de Haverty et al (2005), quando em condições de maior presença de Ca⁺² a solução de aluminato permanece com maior concentração de alumina dissolvida, conforme Tabela 2.3. Em seu ensaio experimental, foi utilizada uma mesma solução de aluminato de sódio para medir a concentração de Al₂O₃ com o tempo em 3 condições distintas: sem adição de Ca, com adição de 10ppm de Ca e com adição de 100 ppm de Ca (HAVERTY et al., 2005).

Tabela 2.3 - Concentração de aluminato em solução (em g/L de Al₂O₃) em função do tempo para cada concentração de cálcio adicionado a solução. Fonte: HAVERTY *et al.* (2005).

Tempo (h)	g/L de Al ₂ O ₃ em :		
	0 ppm Ca	10 ppm Ca	100 ppm Ca
0	80,7	80,7	80,7
0,2	79,0	76,9	80,7
1	77,8	78,6	79,4
2	73,0	77,2	80,5
3	68,3	78,4	77,9
4	64,7	76,9	76,2
24	46,7	48,5	64,7

Ao observar a Figura 2.10, pode-se notar a supressão de autoprecipitação da gibsita na lama vermelha mesmo em condições de redução de temperatura do licor e redução da concentração cáustica do licor quando adicionado carbonato de cálcio à lama vermelha (HARATO *et al.*, 1982).

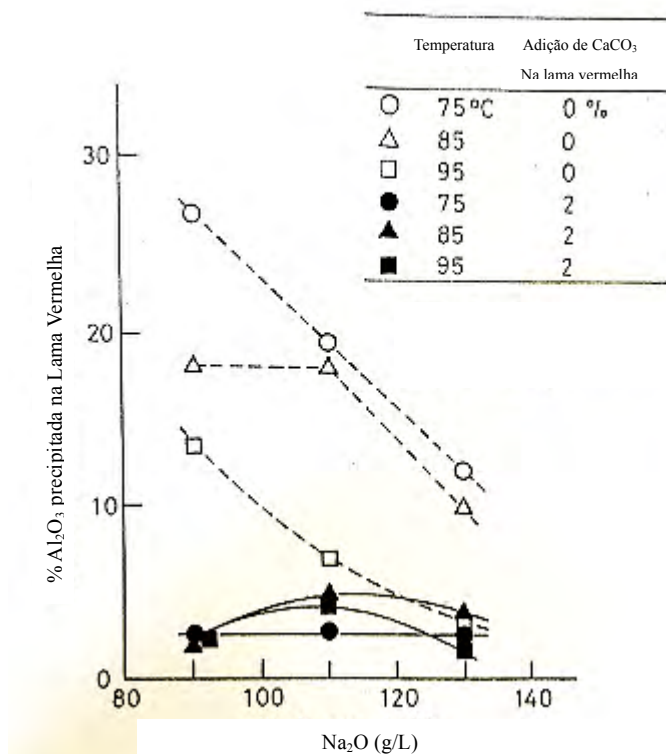


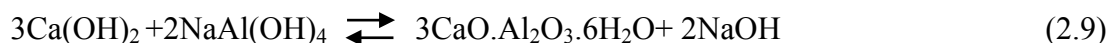
Figura 2.10 - Efeito da adição de carbonato de cálcio na autoprecipitação da gibsitina na lama vermelha. Fonte: HARATO *et al.* (1982).

Quimicamente, sabe-se que quando em presença de carbonato, a cal também reage, formando carbonato de cálcio e hidróxido de sódio. A reação da esquerda para a direita é denominada de caustificação. A constante de equilíbrio para a reação de formação do CaCO₃ é inversamente proporcional ao quadrado da concentração de NaOH. À medida que aumenta a concentração de NaOH, a reação reversa, da direita para a esquerda, aumenta em velocidade. Exceto se a elevação da concentração de NaOH reduzir a supersaturação da alumina no licor, a reação só poderá ser usada para a caustificação de licor de baixa causticidade e certo excesso de cal (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



2.2.3.3 Reação da Cal com Aluminato na Ausência e Presença de Silicato de Sódio

A cal reage com o aluminato de sódio, formando um aluminato tricálcico hexahidratado (KUMAR e CARNEIRO, 1993):



Para bauxitas jamaicanas cujo teor de sílica reativa é reduzido, utiliza-se cal seja na forma de CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na etapa de pré dessilicação para redução dos níveis de sílica na purga. Na presença de silicato de sódio, entretanto, para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o produto é um alumino-silicato tricálcico (OSTAP, 2000):



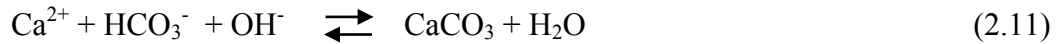
É importante ressaltar que esta última reação não é significativa para a Hydro Alunorte que faz uso de bauxitas brasileiras com elevados teores de sílica reativa e não possui a etapa de pré-dessilicação.

2.3 INCRUSTAÇÃO

Incrustações inorgânicas podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente insolúvel em soluções salinas. São formadas por sais de baixa solubilidade em água, que quando precipitam, podem aglomerar-se em diferentes pontos do sistema de produção (MOREIRA, 2006).

A solubilidade do sal é de extrema importância para o conhecimento do potencial de incrustação já que a deposição de sais inorgânicos só ocorrerá em salmouras cuja solubilidade é baixa para alguma espécie de sal (ARAI e DUARTE, 2010).

Incrustações de carbonato de cálcio são facilmente obtidas. A equação 2.11 mostra a influência do pH da solução na precipitação de carbonato de cálcio. Cabe ressaltar que o carbonato de cálcio possui uma característica não usual, porém importante, na qual a sua solubilidade diminui à medida que a temperatura aumenta (ARAI e DUARTE, 2010).



Para amostras de água com determinada concentração de sólidos totais dissolvidos, quando o pH está maior ou igual a 7,0, a própria água tem tendência a precipitar carbonato de cálcio (SILVA et al, 2006).

Como pode ser visto na Figura 2.11, a medida que o pH aumenta, mais CO_3 fica em solução. Em soluções com elevada concentração de cálcio dissolvido, estas condições favorecem a formação de carbonato de cálcio (<http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/c.htm>).

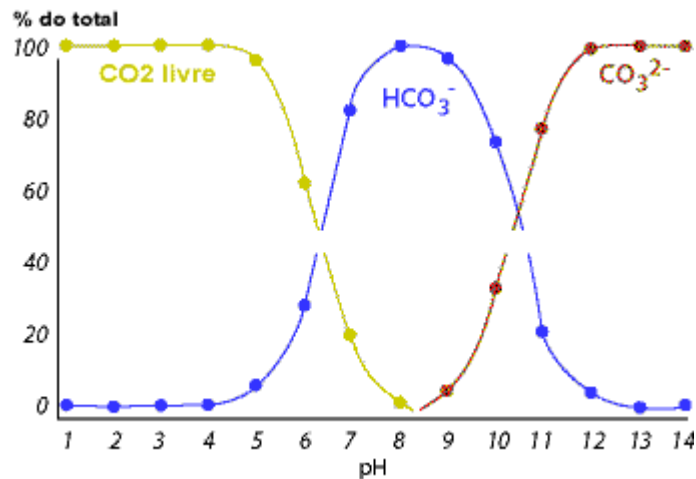


Figura 2.11 - Variações na forma do carbono conforme variação de pH da solução aquosa. Fonte: <http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/c.htm>.

A presença de carbonato de cálcio na cal hidratada é um dos fatos recorrentes na maioria das unidades industriais que utilizam a cal para as mais variadas aplicações, onde ocorrem problemas frequentes de incrustações nas tubulações (SOARES 2007).

2.4 A UNIDADE DE PREPARAÇÃO DE LEITE DE CAL NA HYDRO

A área de hidratação da cal e preparação de auxiliar de filtração na Hydro Alunorte foi projetada para satisfazer 3 objetivos:

- Hidratação da cal virgem (cal calcinada) e preparação do leite de cal;
- Transportar leite de cal para dois destinos: Para aplicação na polpa de bauxita a ser digerida e para preparação de auxiliar de filtração (TCA);
- Preparar o auxiliar de filtração (TCA).

A cal pode ser recebida na refinaria por 2 vias: a granel ou via big bags de 1,5 tonelada. Este material alimenta os dois silos de estocagem de cal, por meio de transportadora helicoidal e elevador de canecas. A saída dos silos de cal alimenta uma esteira transportadora capacitada com uma balança dosadora que regula a alimentação de cal conforme set point do controlador. A esteira direciona a cal para a alimentação do moinho de bolas onde também recebe a vazão de água industrial para a hidratação da cal (ALUNORTE CD, 2006).

O moinho de cal tem como dimensões 2,7 m de comprimento e 1,2 m de diâmetro. A carga moedora é composta por bolas em dois tamanhos diferentes: 60 % com 40 mm e 40 % com 30 mm (ALUNORTE FD, 2006).



Figura 2.12 - Moinho de cal na Hydro Alunorte.

Para atender as 7 linhas de produção, A Hydro Alunorte faz uso de 4 moinhos de bolas para preparação de leite de cal. Em condições normais de operação, é alimentado em cada moinho 2,4 t/h de cal virgem com mais 11,8 m³/h de água industrial a temperatura de 31 °C. Preparando leite de cal com teor de sólidos em torno de 21 % a uma temperatura de 75 °C já incluindo as perdas térmicas. O design máximo do equipamento permite alimentar 3,5 t/h de cal com 17,3 m³/h de água industrial (ALUNORTE CD, 2006).

No moinho, o conteúdo de CaO da cal reage com a água para formar a cal hidratada Ca(OH)₂, chamada de cal extinta. A ação de moagem do moinho de bola expõe continuamente superfícies da cal reagindo com a água, acelerando assim a extinção da mesma e também ajuda a reduzir a granulometria dos resíduos inertes (a cal não calcinada e outras impurezas existente na cal). O produto do moinho de bola é a cal hidratada (extinta). Um material fino com 90 % menor que 325 mesh que transborda passando pela peneira separadora, onde cai por gravidade no pequeno tanque de descarga de 3 m³ de volume. Neste tanque, parte das impurezas são sedimentadas. Então, por meio de bombas centrífugas, o leite de cal é bombeado para os tanques de estocagem de leite de cal, para em seguida ser destinado para a digestão ou para a preparação de TCA, tal como na Figura 2.13 (ALUNORTE MP, 2004).

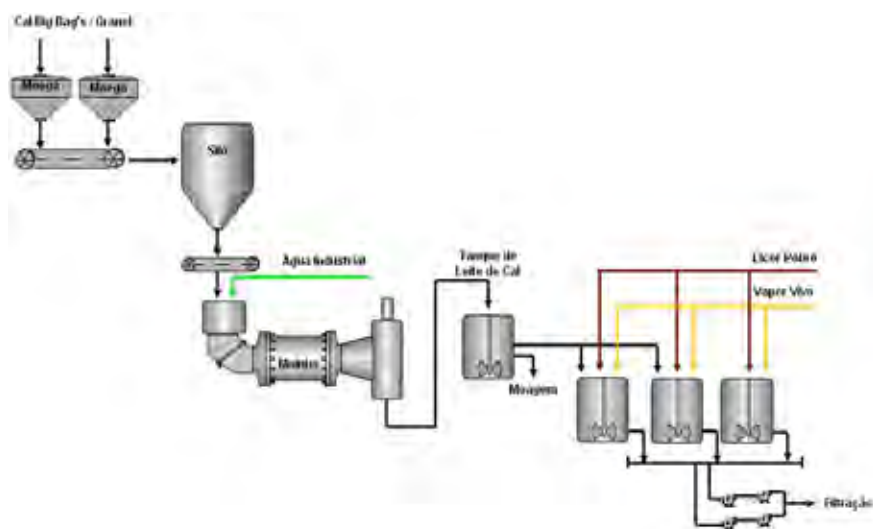


Figura 2.13 - Representação esquemática do fluxo de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte.

2.4.1 Incrustação e seu Impacto na Disponibilidade da Unidade de Preparação de Leite de Cal

Para que a Hydro Alunorte atinja sua meta de produção de 6,3 milhões de toneladas de hidrato ao ano, foi necessário elevar a meta de relação (alumina/cáustico), aumentando com isso a saturação da alumina dissolvida no licor, tornando-o mais instável.

Sendo que, para qualquer descontrole no processo, o licor pode precipitar nas etapas anteriores aos precipitadores, como nos filtros de licor rico, ocasionando grandes cortes na produção devida obstruções em tubulações e filtros além de elevar os custos de reconexão da produção.

A adição de cal auxilia a manutenção da estabilidade do licor mesmo em algumas ocasiões de descontrole de processo a elevados valores da relação (alumina/cáustico).

Ao ser exigido maior consumo de cal no processo da Hydro Alunorte, foi identificada a fragilidade da unidade de preparação de leite de cal e a deficiência em manter a disponibilidade de produção de leite de cal suficiente para o atingimento do plano de produção.

Segundo o levantamento da disponibilidade atual dos moinhos da Hydro Alunorte, os principais impactos são mostrados nos itens a seguir.

2.4.1.1 Rotinas

Indisponibilidade de 12,5 % ao dia para atendimento as rotinas baseadas nos procedimentos operacionais de checagem e limpeza dos equipamentos da unidade apresentados esquematicamente na Tabela 2.4 abaixo, para manutenção do sistema evitando com isso maiores perdas de tempo.

Tabela 2.4 -Tempo de parada de cada moinho para rotina de limpeza.

x p/ Turno	Tempo (min)	Descrição
1	30	Limpeza do Tanquinho e Tromell
2	20	Limpeza Calha de Alimentação
1	30	Limpeza e Aferição da Balança

Segundo os procedimentos operacionais, cada moinho precisa parar diariamente por 3 horas para:

- Limpeza do tanque de descarga do moinho (ALN-PRO-22.05.05.020): Evita desarmes do equipamento por acúmulo de grits no fundo do tanque que podem impedir o escoamento do leite de cal. Os grits são sólidos inertes presentes na cal virgem. Possuem maior densidade e granulometria e sua parte decanta no fundo do tanque de descarte dos moinhos e tanque de estocagem de leite de cal, outra parte é bombeada para os tanques de preparação de auxiliar de filtração onde também sedimentam. Os grits que não sedimentaram em nenhuma destas etapas, são bombeados junto com o auxiliar de filtração para os filtros de licor rico. Eles são os principais causadores de furos nas curvas das linhas de auxiliar de filtração. A limpeza evita esta condição, mas em ocorrendo, o tempo de limpeza do tanque de descarga dura em torno de 1 hora, qualquer obstrução mais forte no sistema de descarga pode impedir o funcionamento do equipamento por mais tempo e pode ser necessário abertura das linhas e desobstrução mecânica por meio de hidrojateamento;

- Limpeza da calha e linha de alimentação do moinho (ALN-PRO-22.01.05.008): Eventualmente pode haver acúmulo de material na calha de alimentação e consequente obstrução o que pode causar longo tempo de parada do moinho durante a desobstrução. A limpeza da calha uma vez por turno, impede este tipo de obstrução, pelo menos na parte mais externa e com acesso pelo operador. Esta condição de obstrução pode dificultar o escoamento da cal para dentro do moinho acumulando quantidade excessiva de cal que ao entrar em contato com a água acarreta uma forte reação exotérmica com forte deslocamento de ar ocasionando uma condição insegura de operação;

- Inspeção/limpeza da esteira e zero da balança (ALN-PRO-22.05.05.009): Desalinhamento da esteira da balança pode ocorrer quando esta fica submetida a excesso de sujeira, portanto, a limpeza da esteira e suas partes móveis também ocorrem duas vezes ao turno. Uma das verificações quanto a calibração da balança dosadora de cal é a checagem da leitura quando está sem carga, o que contribui para a garantia da correta dosagem de cal e controle de qualidade do leite de cal produzido em cada moinho.

Todas estas atividades são executadas somente quando os moinhos estão parados e todas são necessárias como um controle preventivo, embora talvez uma revisão nas frequências das rotinas possa ocorrer otimizando o tempo parado na unidade sem afetar o rendimento dos equipamentos.

2.4.1.2 Manutenções

Indisponibilidade devido manutenções corretivas nos moinhos: Normalmente, a maior causa para a indisponibilidade dos moinhos por manutenção corretiva está nas seguintes atividades que surgem da necessidade de reparo nos moinhos por desgaste:

- Troca da junta de alimentação do moinho;
- Troca do bocal de alimentação do moinho;
- Troca da vedação do munhão;
- Troca de óleo do acionamento do redutor;
- Troca de óleo dos mancais;
- Falha no sistema de monitoramento de lubrificação.

As manutenções preventivas dos moinhos ocorrem por meio de inspeção e não exigem o equipamento parado, são elas:

- Inspeção dos mancais do redutor;
- Inspeção do nível de óleo do redutor;
- Inspeção no sistema de lubrificação na cremalheira do moinho;
- Inspeção da temperatura dos mancais do pinhão;
- Inspeção da vedação dos munhões.

2.4.1.3 Incrustação

Mas a indisponibilidade devido elevada taxa de incrustação no sistema de descarga dos moinhos de cal certamente é uma problemática que precisa de atenção para a melhoria da disponibilidade destes equipamentos. A Figura 2.14 mostra as tubulações do sistema de preparação de leite de cal após 2 meses de desincrustação.



Figura 2.14 - Tubulação incrustada.

Em um período aproximado de 2 meses o sistema de recalque dos moinhos (tanque de descarga, sucção e recalque das bombas de descarga dos moinhos, header de distribuição de leite de cal e linhas de alimentação dos tanques de estocagem de leite de cal), sofrem elevada incrustação de tal forma que eleva a perda de carga ao ponto de prejudicar a vazão de bombeamento. O que força a elevação do nível do tanque de descarga do moinho ativando o desarme do moinho, cortando a alimentação de cal e água. Ver as áreas de obstrução demarcadas em vermelho na Figura 2.15.

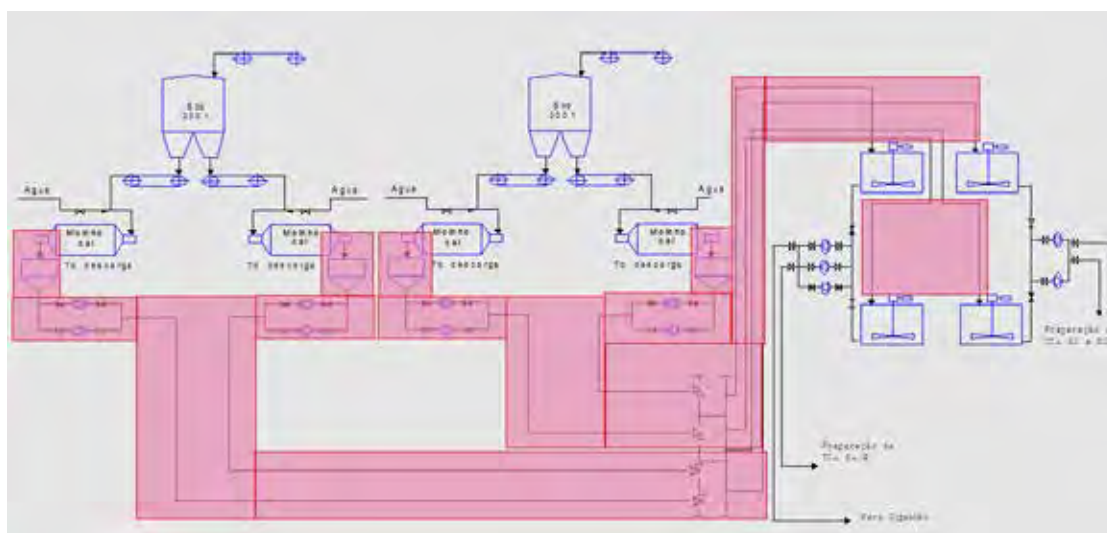


Figura 2.15 - Demonstração da área de incrustação com cal na unidade de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte.

Esta condição é a mais prejudicial para a disponibilidade dos moinhos e atendimento a meta de produção de leite de cal necessária para o processo.

Inicialmente, para evitar os desarmes são deixadas as duas bombas de descarga do moinho operando em paralelo. Esta condição é desfavorável e perigosa, pois além de impedir as manutenções preventivas nas bombas, em operação normal, tem-se uma bomba operando e outra em modo reserva, justamente para que a bomba reserva entre em operação caso algum problema aconteça com a outra bomba e o sistema não pare.

A decisão tomada para evitar este tipo de problema foi a rotina sistemática de desincrustação de todo o sistema de recalque dos quatro moinhos existentes. Sendo que funciona da seguinte maneira:

A cada duas semanas, um moinho fica parado durante 3 dias. No primeiro dia, todas as linhas são desmontadas e descidas até o piso térreo da área, no segundo dia o hidrojato atua desincrustando todas as linhas e válvulas desmontadas e no terceiro dia, todo o sistema é montado novamente.

Devido à demanda de consumo de leite de cal não ser atendida nestes dias, a meta de relação é reduzida em 10 pontos. A perda de produção neste período de manutenção é bastante considerável. Os gastos com este tipo de manutenção também são consideráveis.

De fato, esta manutenção corresponde a uma boa parcela da indisponibilidade total dos moinhos e a maior fonte causadora de perda de produção devido falta de leite de cal, porém se faz necessária devido as incrustações. Entender a causa desta incrustação e buscar outras saídas para limpeza e manutenção deste sistema são o objetivo deste estudo já que trará um resultado tão significativo para a produção e melhoria de resultados na empresa.

2.4.2 A Produção de Leite de Cal na Hydro Alunorte

Segundo dados das Tabela 2.5 e 2.6, para a preparação de auxiliar de filtração para as sete unidades de produção da refinaria, é necessário 880 m³ de leite de cal por dia, acrescentando a este valor a necessidade de leite de cal para adição na entrada da etapa de digestão, mínimo de 168 m³ por dia e máximo de 348 m³ por dia, o consumo diário de leite de cal na Hydro Alunorte deve ser de 1048 a 1228 m³/dia respectivamente.

Tabela 2.5 - Vazão de leite de cal total para a digestão por conjunto de linhas em m³/dia.

Linha	Mínimo	Máximo
1 a 3	72,0	108,0
4 a 7	96,0	240,0
Total	168,0	348,0

Tabela 2.6 - Vazão de leite de cal para preparação de auxiliar de filtração.

Linha	Meta (m ³ /h)	Meta (m ³ /dia)
1 a 2	3,7	176
3	4,0	96
4 a 5	4,3	208
6 a 7	8,3	400
Total	20,3	880

A Tabela 2.7 apresenta a capacidade de produção de leite de cal da unidade existente na planta considerando a disponibilidade da unidade de 100 %. É possível notar que para a vazão nominal de alimentação de cal, conforme projeto, de 2,5 t/h a unidade já não consegue atender a produção de leite de cal para preparação de TCA e para vazão máxima para digestão.

A vazão de alimentação de cal de 3 t/h é a vazão máxima de projeto, porém, não é recomendada pelo fabricante do moinho para utilização contínua.

Tabela 2.7 - Capacidade de produção de leite de cal na Hydro Alunorte.

Vazão de Alimentação de Cal	Leite de Cal Gerado em m ³ /dia
3 t/h	1472
2,5 t/h	1227

* Considerando 100% de disponibilidade dos moinhos

A produção real de leite de cal tem sido em torno de 1000 m³/dia. Como pode ser visto na Figura 2.16, o que pode impactar nesta produção é a variação tanto da disponibilidade dos moinhos quanto a variação de alimentação de leite de cal.

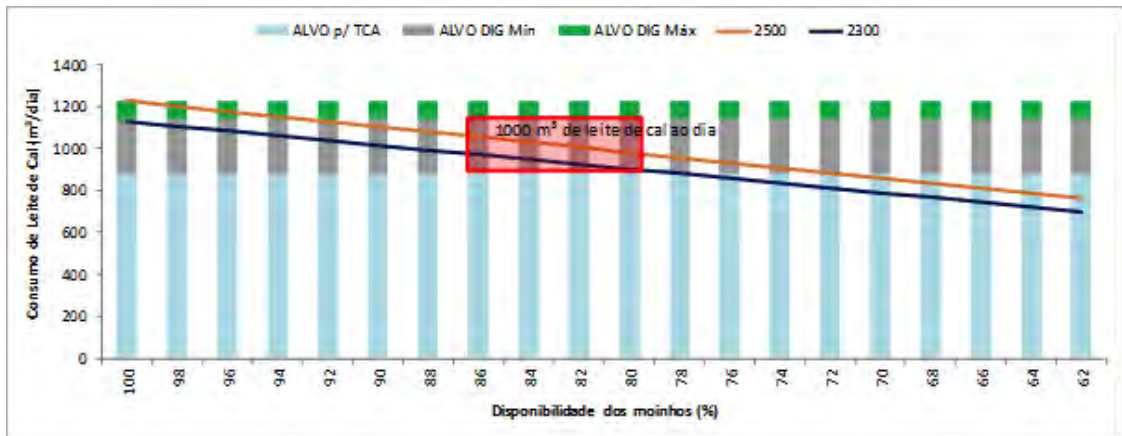


Figura 2.16 - Quantidade de leite de cal gerado conforme variação da disponibilidade e vazão de alimentação de cal versus necessidade diária de consumo para atendimento as metas de produção.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização dos ensaios de laboratório, foram utilizados os materiais necessários conforme solicitado em cada procedimento experimental. As matérias primas analisadas foram os dois tipos de cal, uma fornecida pela empresa Unical e outra pela empresa Carbomil, que são atualmente consumidas na área de preparação de leite de cal na Hydro Alunorte. Amostras de crosta da tubulação de recalque dos moinhos e água industrial para a preparação do leite de cal também foram analisadas.



Figura 3.1 - (a) Cal virgem na forma em que é enviada para o moinho; (b) Crostas recolhidas do sistema de recalque dos moinhos e cortadas em formato cúbico.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análises Químicas das Cales e do Material Incrustado no Sistema de Transporte de Cal Hidratada

3.2.1.1 Fluorescência de Raios X

Análise química quantitativa das amostras de cal e material incrustado foi feita por Fluorescência de Raios X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório de Análises Químicas da Hydro Alunorte, utilizando um Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X Axios XRF PANalytical. A amostra foi fundida com uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio a 50% a temperatura acima de 1000 °C formando uma pastilha em seguida foi submetida a análise.

3.2.1.2 Difração de Raios X

Para determinação das fases de minerais presentes no material incrustado foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX). As análises ocorreram no Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, com o uso do Difratômetro de Raios X modelo Binary V4 (.RAW) (PW 3040/60), da BRUKER, com Goniômetro PW3050/60 Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), usando radiação Cu K- α , gerada a 30 kV e 30 mA e fenda de recebimento com tamanho de 0,1 mm . A velocidade de varredura era de 0,05 °/s e variou de 5 a 75 ° 2 θ . A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, da PANalytical.

3.2.2 Análises Morfológicas Utilizando-se a Microscopia Eletrônica por Varredura com Espectroscopia de Elétrons (MEV e EDS)

Os aspectos morfológicos da crosta formada no sistema de recalque do moinho foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, assim como uma análise

química elementar por meio de microscópio marca Hitachi Analytical Table Top Modelo SEM TM3030, no Laboratório de Simulação de Processos PRODERNA/ITEC/UFPA. Conforme ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Microscópio eletrônico de varredura.

3.2.3 Levantamento das Características Físico-Químicas da Água Industrial

A água industrial utilizada na Hydro Alunorte provém de três fontes: Poços de captação, reuso industrial da água de transporte da bauxita via mineroduto de Paragominas até a refinaria e reuso da água tratada do depósito de rejeitos sólidos.

Foi realizado um levantamento histórico das medições de pH realizadas na água industrial na Hydro Alunorte, assim como foi realizado a análise química completa da água no Laboratório de Serviços Analíticos da Nalco em Suzano SP.

3.2.4 Ensaio de Reatividade da Cal com Medição de pH

Em um recipiente foi adicionado 400 mL de água destilada e registrado sua temperatura e pH inicial, em seguida, 100 gramas de cal foi adicionado sobre agitação e medidas de pH e Temperatura foram registradas a cada 30 segundos até 360 segundos.

3.2.5 Lavagem Cáustica da Crosta de Cal em Laboratório: Uma Proposta de Limpeza da Unidade

Todo experimento envolve uma série de variáveis de entrada (ou fatores) com maior ou menor grau de importância para o processo em estudo. Uma das principais questões que surgem em trabalhos experimentais é a determinação da influência de uma ou mais variáveis de entrada sobre outra variável de interesse ou resposta. Uma prática comum é realizar os experimentos alterando uma variável de cada vez, enquanto as demais permanecem constantes. Entretanto, a maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica denominada planejamento estatístico de experimentos. Nele, todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada, através de um planejamento experimental. A razão para isso é que as variáveis de entrada podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Desta forma, dados apropriados são coletados em tempo e a custos mínimos (MONTGOMERY, 2004).

Para simular o processo de lavagem cáustica foi utilizada estufa com dispositivo giratório (rotação única) e controle digital de temperatura. As soluções de soda virgem e água foram preparadas em laboratório utilizando soda a 50 %.

Os ensaios foram realizados em frascos plásticos de 300 mL, hermeticamente fechados para evitar a necessidade de reposições devido a evaporação.

As amostras da crosta de cal foram cortadas em um mesmo padrão, como mostra a Figura 3.1. Foram submetidas ao processo de secagem em estufa a 85 °C durante 24 h. Em seguida foram pesadas.

Foi fixado um volume de 100 mL de solução para cada cubo de crosta de cal. Após a lavagem cáustica de 2 h, cada crosta foi lavada e submetida ao processo de secagem em estufa a 85 °C durante 24 h. Em seguida, foram novamente pesadas.

O experimento utilizado foi o Planejamento fatorial 2^k com 95% de confiabilidade. As condições do experimento foram escolhidas mediante a possibilidade de execução em escala industrial e estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condição dos experimentos utilizando solução preparada com soda virgem e água.

Fatores	Níveis	
	-	+
Concentração Cáustica (g/L)	301,5	485,5
Temperatura (°C)	85,0	113,0

Após o experimento, cada amostra de solução foi submetida a análise de concentração de cálcio dissolvido por meio de absorção atômica no Laboratório de Análises Físico Químicas da Hydro Alunorte. O peso medido em cada amostra antes e após a lavagem permitiu a avaliação da taxa de dissolução da crosta.

3.2.6 Lavagem Cáustica do Tanque de Descarga do Moinho de Cal

Mediante a uma situação de deficiência de vazão no sistema de recalque do moinho de cal E-08D-02X, o mesmo foi retirado de operação ao interromper sua alimentação de água e cal. Foi retirada uma fotografia da parte interna do tanque de descarga de maneira a visualizar a situação do bocal de saída de material. Em seguida, foi adicionado solução cáustica a aproximadamente 400 g/L a 90°C neste tanque de descarga. As válvulas manuais de recalque das respectivas bombas que succionam material deste tanque foram fechadas e estas duas bombas foram ligadas de maneira a forçar uma recirculação de cáustico na região entre as bombas e o tanque, ou seja, na sucção das bombas. Esta recirculação foi realizada durante uma hora.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AS CALES E A CROSTA DE CAL

O resultado do ensaio de fluorescência de raios x das amostras de cal dos fornecedores Carbomil e Unical, assim como da amostra de crosta de cal podem ser vistos na Tabelas 4.1, respectivamente.

O limite superior de especificação das cales utilizadas na Hydro Alunorte quanto a perda ao fogo é de 5%, portanto, verifica-se que as cales estão atendendo a este parâmetro.

Porém, nota-se que a perda por calcinação (PPC) aumentou na crosta de cal em relação as cales em si, de uma média de 3,29% para 25,16%. Este incremento de compostos de baixa resistência ao fogo indica um possível aumento de hidróxidos, mas também de carbono presente na crosta de cal, podendo estar na forma de carbonato.

Tabela 4.1 - Análise química da cal virgem (fornecedor Carbomil e Unical) e da crosta de cal.

Amostra/Composição	% CaO	% MgO	% SiO ₂	% PPC
Carbomil	94,14	1,76	0,19	3,28
Unical	94,55	0,55	0,57	3,30
Crosta de Cal	67,95	0,15	0,02	25,16

Portanto, amostra da crosta de cal foi submetida a difração de raios X cujo difratograma pode ser visto na Figura 4.1. O padrão verificado corresponde a um material predominantemente cristalino constituído de hidróxido de cálcio e traços de carbonato de cálcio nas posições em 2θ a ($29,3^\circ$ e $47,1^\circ$).

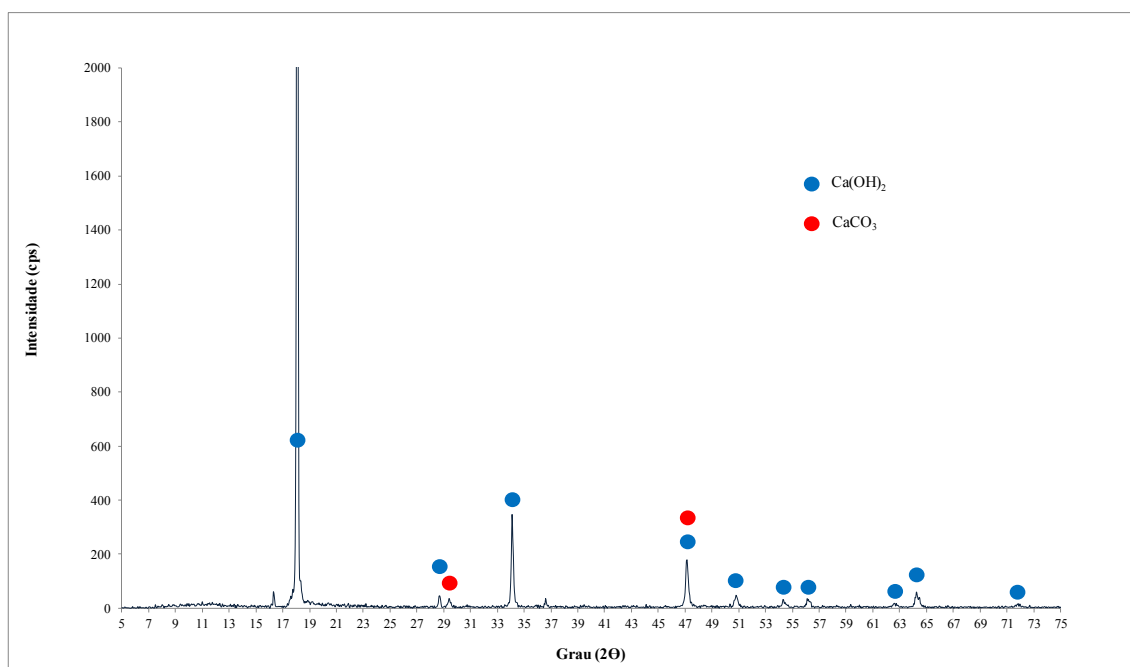


Figura 4.1 - Difratoograma obtido para a crosta de cal.

Em virtude de traços de carbonato de cálcio terem sido identificados na amostra de crosta de cal, o material foi submetido a uma avaliação microestrutural com obtenção de análise química elementar por meio da microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de elétrons.

Observa-se que nestas fotomicrografias apresentadas pelas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, conforme o aumento da ampliação, destacam-se algumas estruturas cristalinas mais densas e de maior tamanho misturadas ao material de estrutura suave. Pela Figura 4.3 pode-se supor que a estrutura cristalina mais densa compõe uma única peça formando um aglomerado que pode-se supor ter a forma romboédrica tal como o carbonato de cálcio destacado por Timóteo (2014) em seu estudo da morfologia de argilominerais.

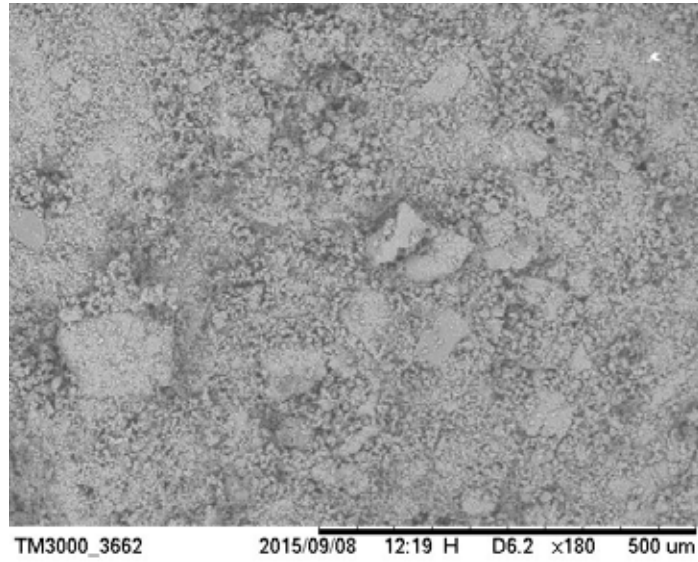


Figura 4.2 - Fotomicrografia da crosta de cal (180X).

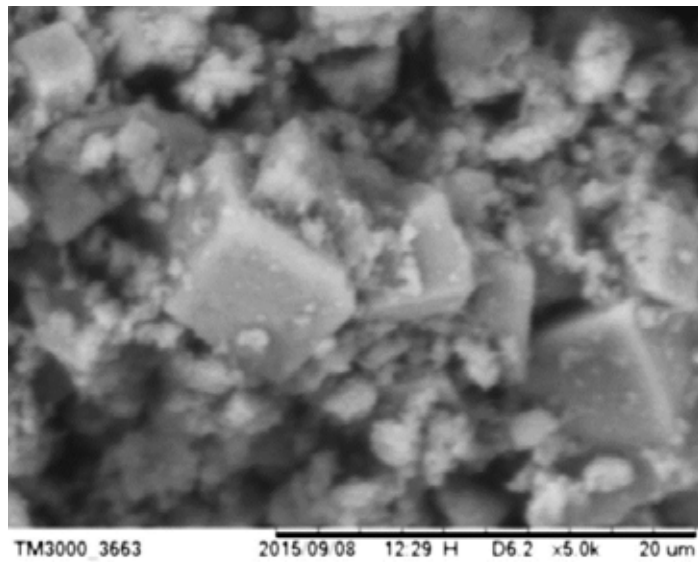


Figura 4.3 - Fotomicrografia da crosta de cal (5.000X).

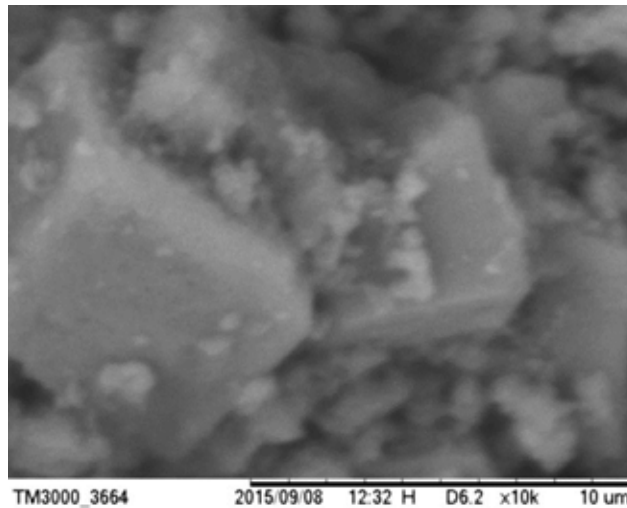


Figura 4.4 - Fotomicrografia da crosta de cal (10.000X).

Foram obtidos espectros de EDS a partir da análise direta sobre uma partícula da amostra de crosta de cal em diferentes posições, mostrando composição química homogênea ao longo da partícula analisada. Foram observados maiores teores de átomos de cálcio e oxigênio, o que está de acordo com as análises previamente realizadas que identificaram presença de carbonato de cálcio como um dos componentes da amostra. Outros elementos foram observados em menores quantidades, a saber Si e Al, conforme Figura 4.5 e Tabela 4.2.

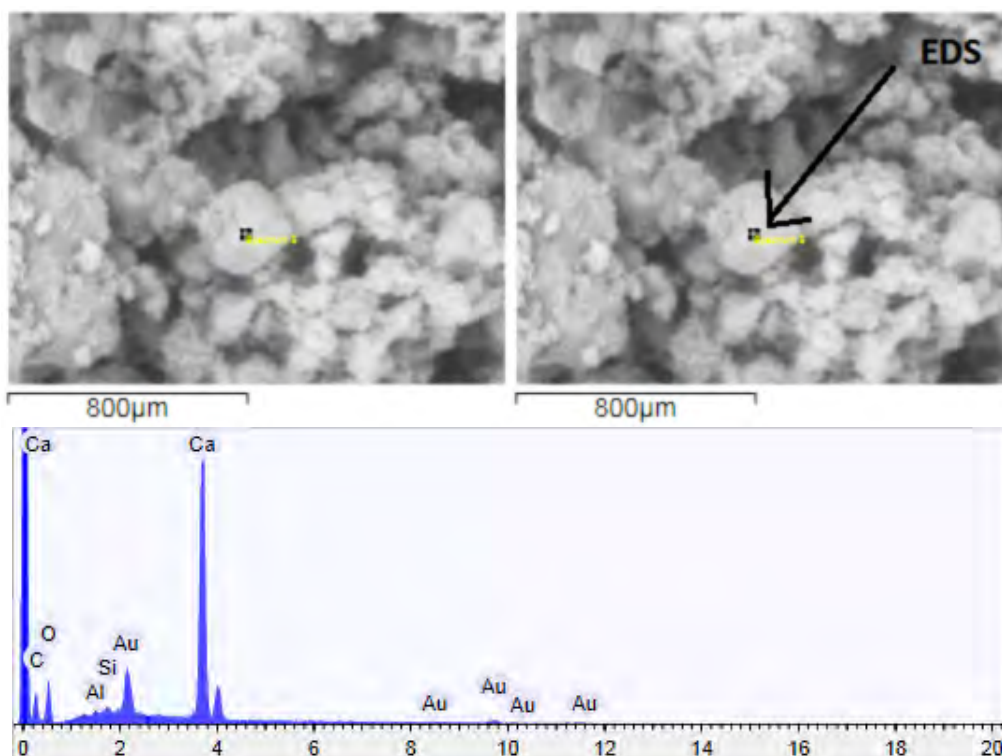


Figura 4.5 - Fotomicrografia com o espectro de EDS de uma amostra de crosta de cal metalizada em ouro obtido sobre uma partícula analisada.

Tabela 4.2 - Composição atômica do espectro de EDS de uma partícula específica da crosta de cal.

Elemento	% em Peso	% Atômico
O	39,22	50,89
Ca	31,32	16,22
C	18,04	31,17
Si	0,41	0,30
Al	0,38	0,29

Considerando a morfologia e a composição química da amostra e o conhecimento prévio de que se trata de um material cristalino, pode-se sugerir que as partículas observadas tratam-se de cristais de calcita (carbonato de cálcio).

4.2 A ÁGUA INDUSTRIAL E SUAS INFLUÊNCIAS

Sabendo-se que o carbonato possa ser o causador das incrustações no sistema de recalque dos moinhos de cal, a fim de compreender a sua origem, foi realizado o levantamento histórico do pH da água consumida na refinaria (Figura 4.6). A área 46A trata água oriunda dos poços de captação de águas superficiais presentes na refinaria. Estas águas são de origem ácida e passam por correção de pH por meio e adição de soda. Elas são utilizadas, em sua maioria, nas caldeiras e nas torres de resfriamento. Já a água da área 46C é o reuso da água de transporte de bauxita pelo mineroduto de Paragominas até a refinaria que, quando necessário, é complementada também pelo efluente tratado da refinaria, cujo destino original é a nascente do rio Murucupi . Esta é a água utilizada para a preparação do leite de cal. A Figura 4.7 apresenta o desvio padrão das médias mensais do pH das águas industriais da Figura 4.6.

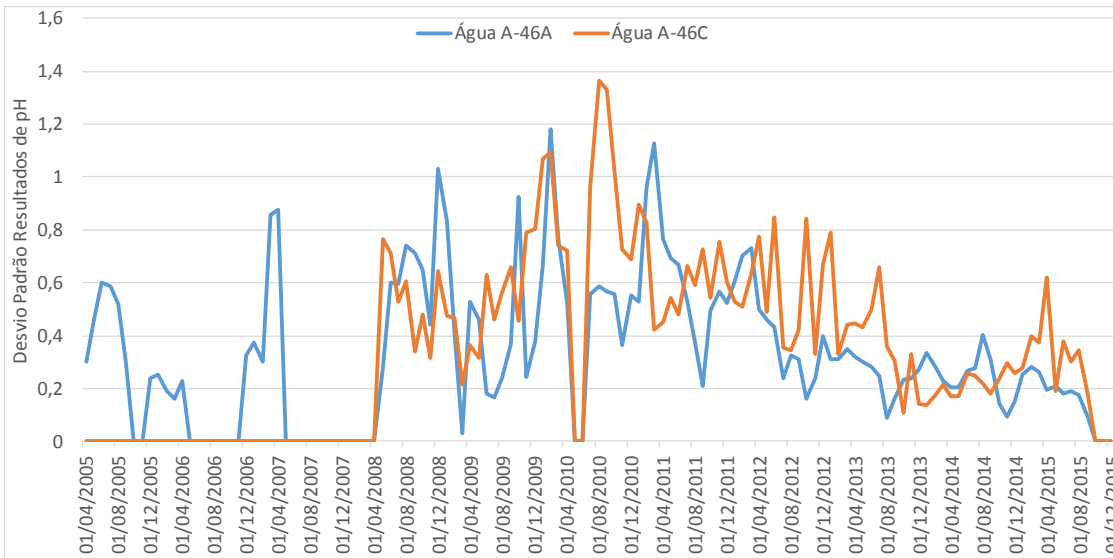


Figura 4.6 - Levantamento histórico de pH das águas industriais oriundas das áreas 46A e 46C.

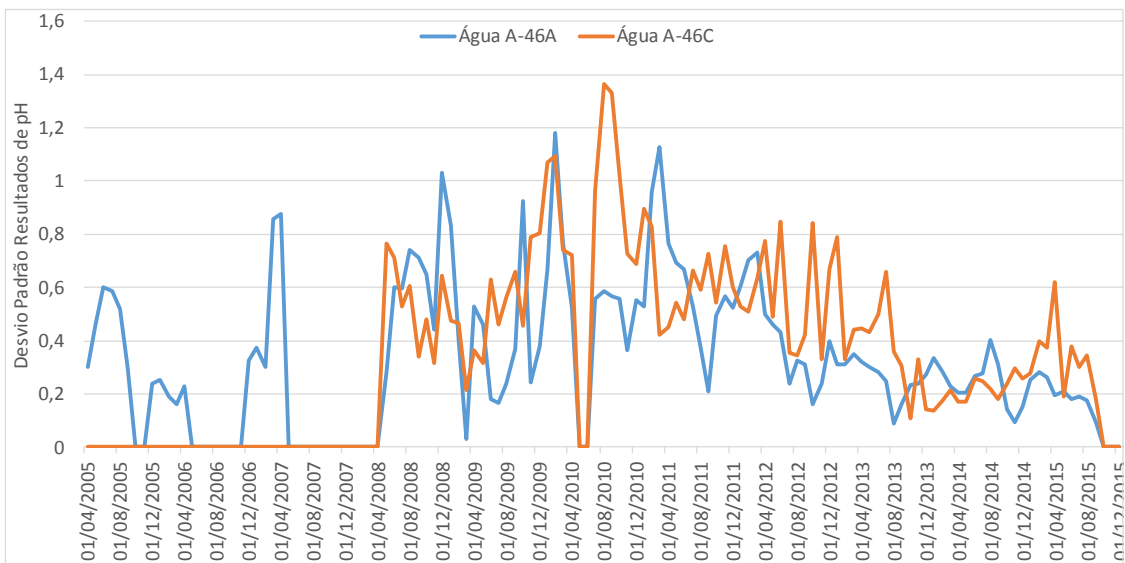


Figura 4.7 - Desvio padrão dos dados mensais de pH das águas industriais oriundas das áreas 46A e 46C.

Nota-se que o controle da correção do pH da água industrial vem melhorando nos últimos anos atendendo aos limites de especificação de 6 a 8.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam alguns dados da qualidade da água industrial utilizada para o preparo de leite de cal na Hydro Alunorte, oriunda da área 46C. Ao observar a composição química da água na Tabela 4.3 percebe-se que todos os

componentes listados na tabela estão fora do limite de especificação, dentre eles a concentração de íons de carbonato e alumínio, com o carbonato em concentrações muito elevadas de 12 mg/L considerando o limite de especificação $\leq 0,007$ mg/L.

As propriedades físicas da água industrial da área 46C também não atendem aos limites de especificação de qualidade quanto a condutividade e turbidez.

Tabela 4.3 - Composição química água industrial da área 46C.

Cátions – Metais	Valor	Limite Aceitável
Alumínio (Al)	1,55 mg/L	$\leq 0,010$ mg/L
Cálcio (CaCO ₃)	12 mg/L	$\leq 0,007$ mg/L
Ferro (Fe)	0,707 mg/L	$\leq 0,050$ mg/L
Sílica (SiO ₂)	4,89 mg/L	$\leq 0,030$ mg/L

Tabela 4.4 - Propriedades físicas da água industrial área 46C.

Propriedades Físicas	Valor	Limite Aceitável
Condutividade a 25°C	47 μ S/cm	$\leq 1,0$ μ S/cm
Turbidez	30 NTU	≤ 1 NTU

Sabendo-se da elevada concentração de carbonato na água industrial, foi realizado um ensaio de laboratório de hidratação da cal onde foi medida a variação de pH da solução, a fim de verificar o comportamento do pH e se os valores de pH atingem os valores que influenciam a formação do carbonato de cálcio tal como a literatura contempla.

A Figura 4.8 apresenta a variação do pH e da temperatura nos seis primeiros minutos de reação de hidratação, com relação a temperatura, vale mencionar que esta cal atende a especificação de reatividade onde é necessário um incremento de temperatura de 37°C a 55°C em 360 segundos, sendo que esta cal atingiu 38,5°C. Esta cal analisada foi do fornecedor Unical. O objetivo deste ensaio foi de avaliar a variação do pH na hidratação e como esta amostra indicou que está com a reatividade dentro das especificação, não foi necessário realizar o mesmo ensaio com o fornecedor da Carbomil.

Quanto ao pH, nota-se que desde os primeiros segundos de hidratação, a solução aquosa atinge valores que favorecem a formação de CO_3^{2-} e devido a presença de CaO , este hidrata formando Ca(OH)_2 que dissocia liberando Ca^{+2} que reage com o CO_3^{2-} . A solubilidade do CaCO_3 é dependente do pH e diminui com ele, ou seja, nestas condições de pH sugere-se baixa solubilidade do CaCO_3 favorecendo a incrustação do sistema.

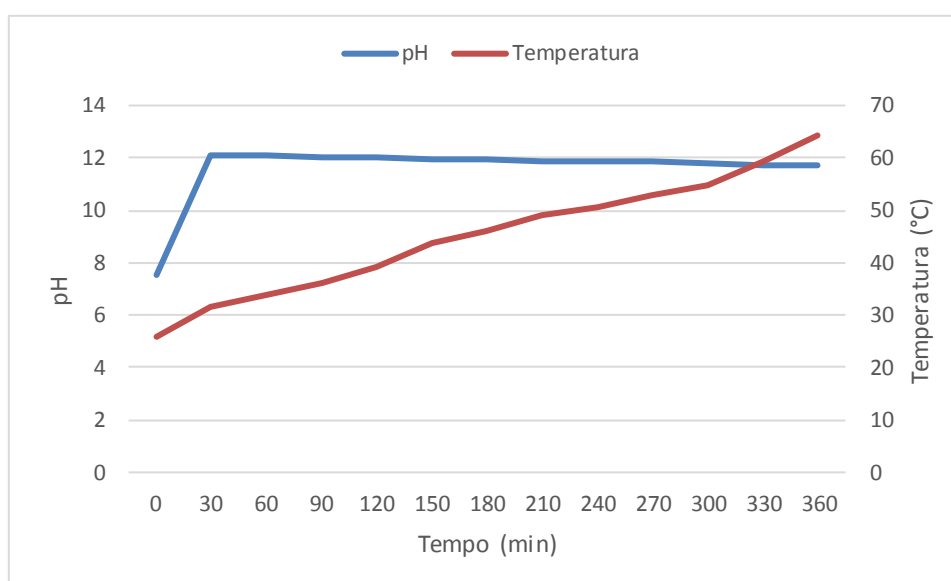


Figura 4.8 - Representação do comportamento do pH e da temperatura da mistura de água e cal virgem nos primeiros seis minutos da reação de hidratação.

É possível dizer que o próprio sistema de preparação de leite de cal é propenso a incrustação devido a variação de pH e devido à elevada concentração de sólidos solúveis na solução aquosa. Provavelmente um dos fatores que tem aumentado a frequência de incrustação é devido a água industrial hoje utilizada conter carbonato acima da especificação.

Tendo em vista que a água industrial está contribuindo para a redução de disponibilidade da unidade de preparação de leite de cal e que esta água continuará sendo consumida será necessário avaliar quais medidas de tratamento desta água poderão ser tomadas a fim de melhorar seus parâmetros de especificação, porém esta ação compõe uma nova etapa que este trabalho não contemplará.

Outra medida e mais rápida para contornar o problema e aumentar a disponibilidade da unidade de preparação de leite de cal é avaliar opções mais ágeis de limpeza do sistema de recalque da unidade.

4.3 A LAVAGEM CÁUSTICA DA CROSTA DE CAL

Foi realizado planejamento de experimento cujo modelo adotado permitiu estimar os efeitos de dois fatores e suas interações sobre as variáveis respostas. As crostas foram submetidas ao contato com solução cáustica durante 2 horas. A combinação entre as variáveis de entrada Concentração Cáustica e Temperatura pode ser vista na Tabela 4.5, assim como os resultados obtidos após cada ensaio, ou seja, as variáveis resposta.

Tabela 4.5 - Matriz de resultados.

Variáveis de controle		Variáveis respostas	
Concentração cáustica (g/L)	Temperatura (°C)	CaO Dissolvido (mg/L)	Taxa de dissolução (%)
301,5	113	120,8	2,56
301,5	85	115,9	0,98
301,5	85	116,5	0,59
485,5	113	231,2	0,54
485,5	85	185,2	0,51
301,5	113	126,5	1,93
485,5	85	182,9	0,59
485,5	113	225,8	0,61

Sendo que o CaO dissolvido foi obtido mediante análise de absorção atômica da solução cáustica ao término dos ensaios, as análises de concentração cáustica e carbonato foram realizadas por titulação automática e a taxa de dissolução foi determinada mediante medição da massa de crosta de cal seca antes e após a lavagem. A Eq. (4.1) representa como a taxa de dissolução foi determinada.

$$\text{Taxa de Dissolução} = \frac{(\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final})}{\text{Massa Inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

A fim de verificar os resultados obtidos quanto a taxa de dissolução da crosta de cal, se os efeitos principais das variáveis de controle e suas interações foram significativos, foi conduzida a análise de variância ao nível de significância de 5% utilizando o software Minitab 14, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Análise de variância para taxa de dissolução.

Variáveis de controle	GL	SQ	QM	F	P
Efeitos principais	2	2,91965	1,45982	21,23	0,007
Concentração cáustica	1	1,81512	1,81512	26,40	0,007
Temperatura	1	1,10453	1,10453	16,06	0,016
2 - Interações	1	1,02261	1,02261	14,87	0,018
Conc cáustica*Temperatura	1	1,02261	1,02261	14,87	0,018
Erro residual	4	0,27505	0,06876		
Erro Puro	4	0,27505	0,06876		
Total	7	4,21731			

Pela Tabela 4.6 pode-se verificar que os efeitos principais bem como a interação entre eles (Concentração Cáustica e Temperatura) são significativos quando o P-value para cada condição foi menor do que 0,05.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da análise de significância para cada coeficiente do modelo de regressão obtido.

Tabela 4.7 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para unidades não codificadas.

Variáveis de controle	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P
Média		-10,3671	0,09271	11,18	0,000
Concentração cáustica	-0,9527	0,0223033	0,09271	-5,14	0,007
Temperatura	0,7431	0,13577	0,09271	4,01	0,016
Concentração cáustica*Temperatura	-0,7151	-2,78E+00	0,09271	-3,86	0,018

$$R^2 = 88,59\%$$

A Tabela 4.7 mostra que todos os coeficientes são significantes e devem ser considerados na equação por apresentarem P-value menor do que 0,05. Pelo coeficiente de determinação ajustado, pode-se perceber que o modelo responde por cerca de 88,59% da variabilidade na resposta quanto a taxa de dissolução. Sendo assim, os coeficientes para o modelo foram extraídos conforme demonstra a Equação 4.2 abaixo.

$$y = -10,3671 + 0,0223033A + 0,13577B - 2,77584AB \quad (4.2)$$

Sendo, A = Concentração Cáustica (g/L); B = Temperatura (°C).

A Figura 4.9 apresenta o resultado do teste Anderson-Darling para avaliação da normalidade dos resíduos. Considerando que P-value ficou acima de 0,05, com confiabilidade de 95% aceitou-se a hipótese nula, ou seja, os resíduos advêm de uma distribuição normal. Sendo que este é mais um indicativo da presença de correlação entre as variáveis concentração cáustica e temperatura com a taxa de dissolução da crosta de cal.

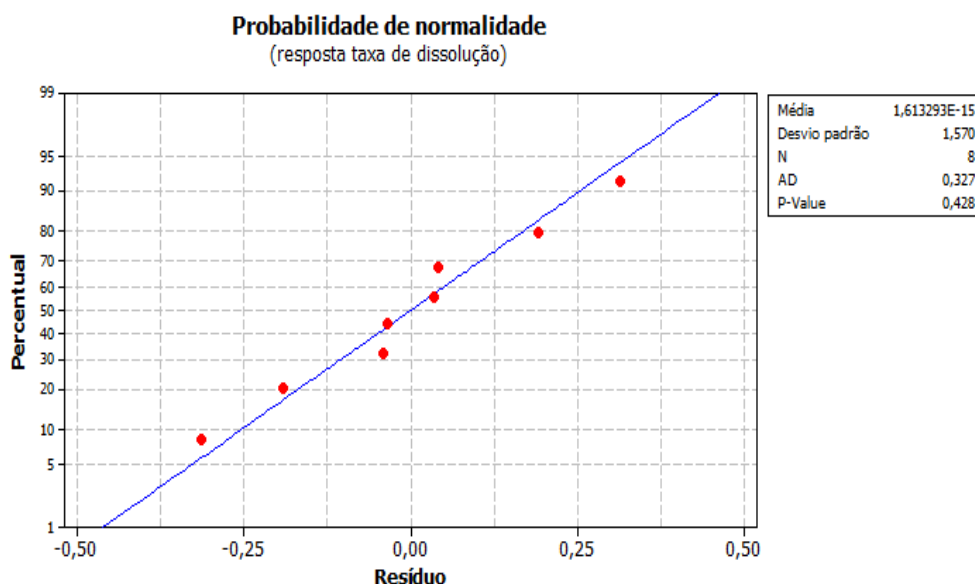


Figura 4.9 - Diagrama de probabilidade normal dos resíduos para taxa de dissolução.

A Figura 4.10 classifica os efeitos em ordem de significância. Os fatores que ultrapassam a linha vermelha têm efeitos significativos para o valor de significância estabelecido de 0,05. Ou seja, tanto as variáveis concentração cáustica e temperatura quanto a interação entre elas possuem efeitos significativos na taxa de dissolução da crosta de cal, porém a concentração cáustica apresenta a maior influência.

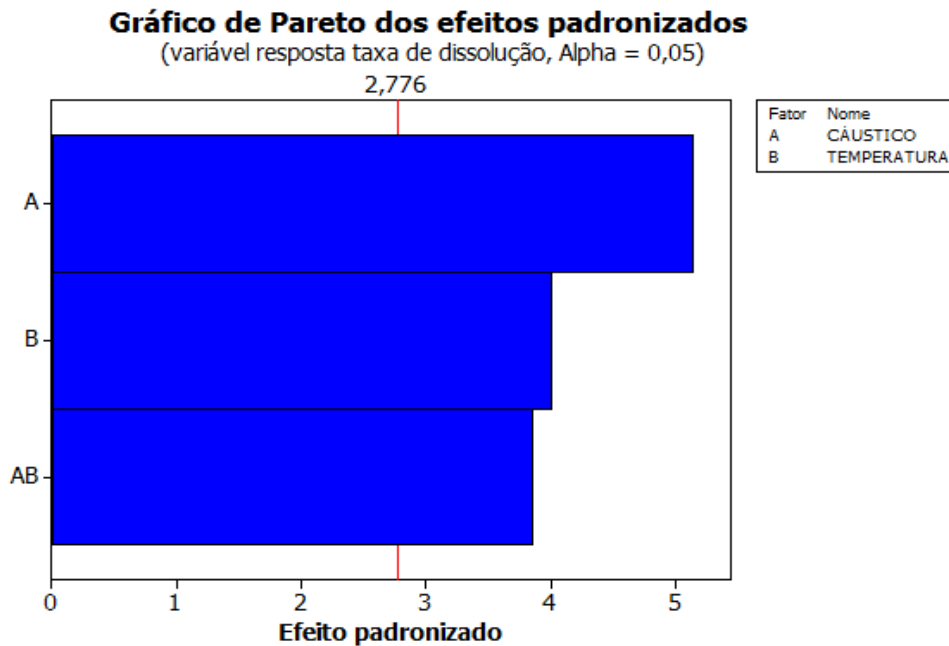


Figura 4.10 - Gráfico de Pareto que classifica os fatores com efeitos significantes para taxa de dissolução.

Já a Figura 4.11 mostra que as condições para maior dissolução da crosta de cal é necessário uma baixa concentração cáustica combinado com uma maior temperatura.

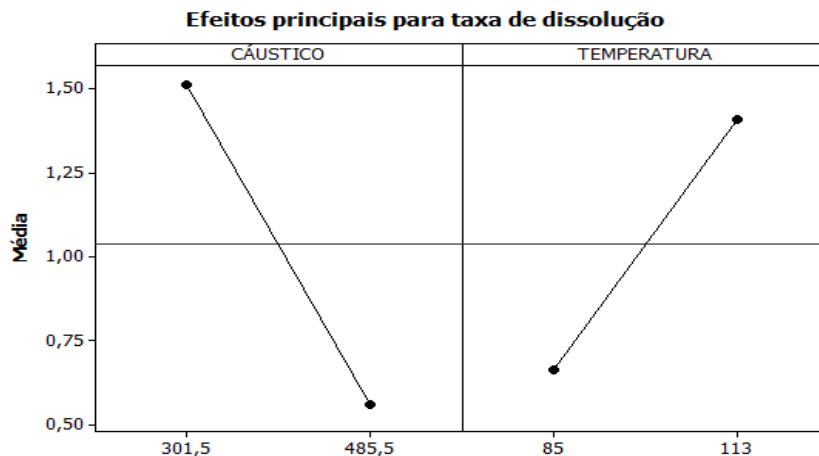


Figura 4.11 - Efeitos principais sobre a taxa de dissolução da crosta de cal.

Quanto a concentração de CaO dissolvido na solução cáustica após a lavagem da crosta de cal foram realizadas as mesmas análises estatísticas, em que a análise de variância a um nível de significância de 5% apresentou os resultados da Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Análise de variância para o CaO dissolvido.

Variáveis de controle	GL	SQ	QM	F	P
Efeitos principais	2	16252,5	8126,3	965,98	0,0000
Concentração cáustica	1	14905,7	14905,7	1771,86	0,0000
Temperatura	1	1346,8	1346,8	160,1	0,0000
2 - Interações	1	684,5	684,5	81,37	0,0010
Conc cáustica*Temperatura	1	684,5	684,5	81,37	0,0010
Erro residual	4	33,6	8,4		
Erro Puro	4	33,6	8,4		
Total	7	16970,7			

Pela Tabela 4.8 pode verificar que os efeitos principais bem como a interação entre eles (Concentração Cáustica e Temperatura) são significativos quando o P-value para cada condição foi menor do que 0,05.

A Tabela 4.9 apresenta os resultados da análise de significância para cada coeficiente do modelo de regressão obtido.

Tabela 4.9 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para unidades não codificadas.

Variáveis de controle	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P
Média		166,507	1,025	159,06	0,0000
Concentração cáustica	86,33	-0,241801	1,025	42,09	0,0000
Temperatura	25,95	-1,8992	1,025	12,65	0,0000
Conc cáustica*Temperatura	18,5	7,18E-03	1,025	9,02	0,0010

$$R^2 = 99,65\%$$

Pela Tabela 4.9 mostra que todos os coeficientes são significantes e devem ser considerados na equação por apresentarem P-value menor do que 0,05. Pelo coeficiente de determinação ajustado, pode-se perceber que o modelo responde por cerca de 99,65% da variabilidade na resposta quanto ao CaO dissolvido. Sendo assim, os coeficientes para o modelo foram extraídos conforme demonstra a Equação 4.3 abaixo.

$$y = 166,507 - 0,241801A - 1,8992B + 0,00718168AB \quad (4.3)$$

Sendo, A = Concentração Cáustica (g/L); B = Temperatura (°C).

A Figura 4.12 apresenta o resultado do teste Anderson-Darling para avaliação da normalidade dos resíduos. Considerando que P-value ficou acima de 0,05, com confiabilidade de 95% aceitou-se a hipótese nula, ou seja, os resíduos advêm de uma distribuição normal. Sendo que este é mais um indicativo da presença de correlação entre as variáveis concentração cáustica e temperatura com a concentração de CaO dissolvido na solução cáustica após a lavagem.

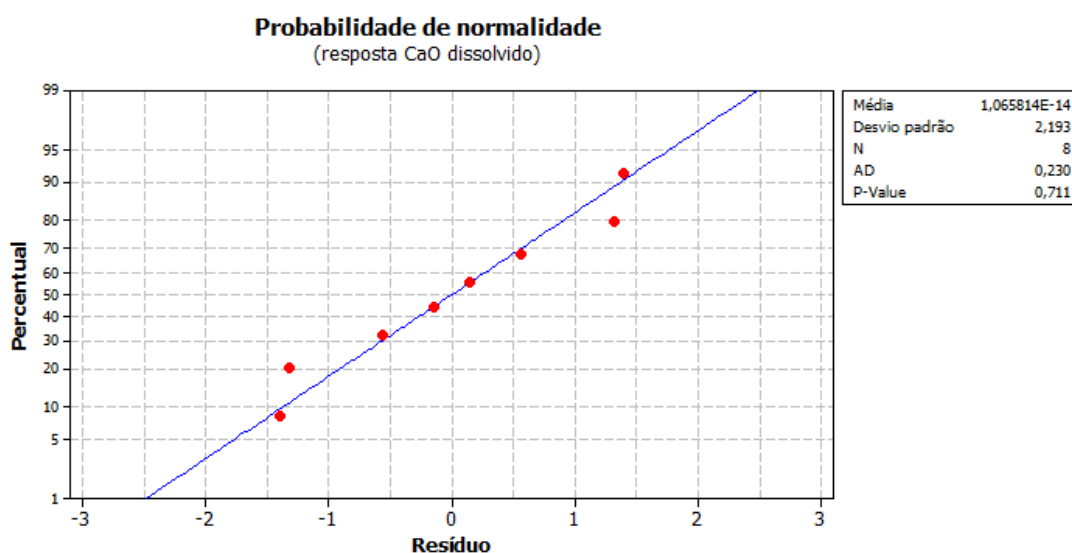


Figura 4.12 - Diagrama de probabilidade normal dos resíduos para taxa de dissolução.

A Figura 4.13 classifica os efeitos em ordem de significância. Os fatores que ultrapassam a linha vermelha têm efeitos significativos para o valor de significância estabelecido de 0,05. Ou seja, tanto as variáveis concentração cáustica e temperatura quanto a interação entre elas possuem efeitos significativos na concentração de CaO dissolvido na solução cáustica após a lavagem, porém a concentração cáustica apresenta a maior influência.

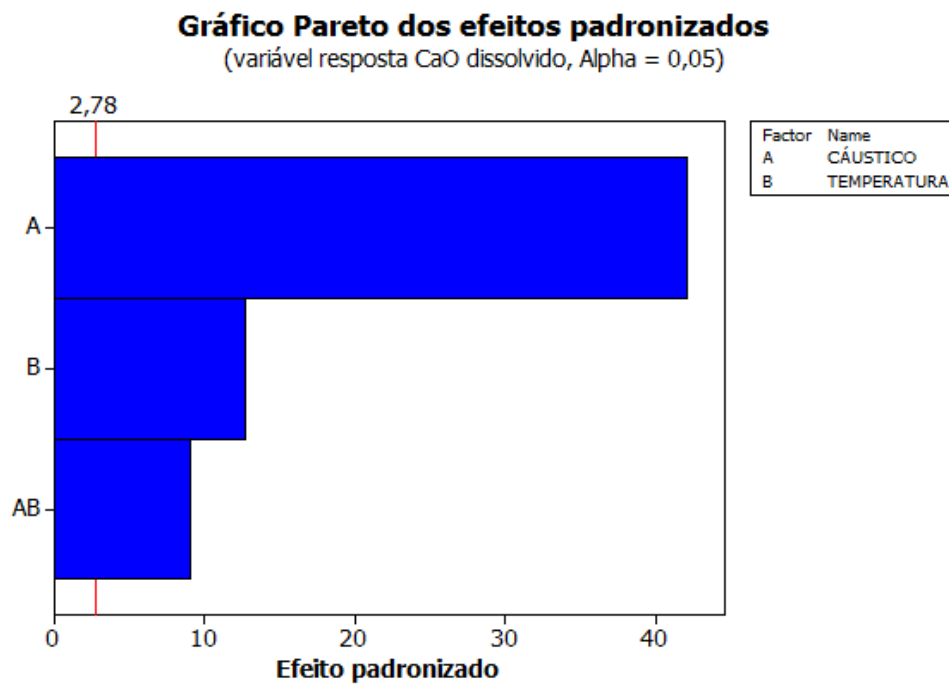


Figura 4.13 - Gráfico Pareto que classifica os fatores com efeitos significantes para o CaO dissolvido.

Já a Figura 4.14 mostra que as condições para maior concentração de CaO dissolvido na crosta de cal é necessário uma elevada concentração cáustica combinado com uma maior temperatura.

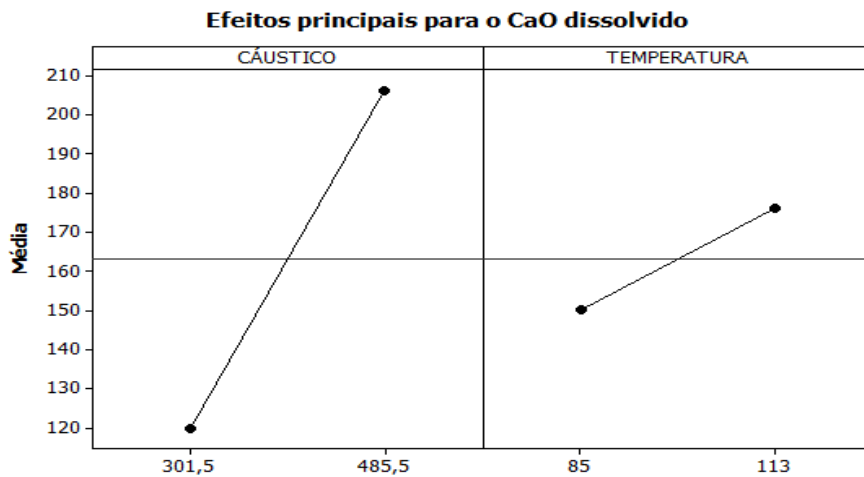


Figura 4.14 - Efeitos principais sobre o CaO dissolvido.

Mediante a dificuldade de bombeamento e a necessidade de manutenção da produção foi realizado um ensaio piloto de lavagem cáustica da sucção das bombas do tanquinho de descarga de leite de cal do moinho de identificação E-8D-2X.

A Figura 4.15 apresenta a condição vista de cima da saída do tanquinho em que percebe-se praticamente não haver passagem de material devido aderência de material sólido na região.



Figura 4.15 - Tanque de descarga do moinho E-8D-2X vista de cima (da abertura do tanque) cujas bombas da saída deste tanque apresentavam dificuldade de bombeamento de leite de cal.

Após a lavagem cáustica, recirculando material entre as duas bombas em um sistema fechado, eliminou-se a dificuldade de bombeamento de material por aproximadamente 15 dias.



Figura 4.16 - Tanque de descarga do moinho E-8D-2X, vista de cima (da abertura do tanque) após a lavagem cáustica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

- As amostras de cal analisadas apresentaram perda ao fogo compatível com o que exige a especificação, ou seja, menor do que 5%.
- A análise química da crosta de cal apresentou aumento significativo na perda ao fogo, indicando provavelmente aumento de hidroxila, já que o principal material é o Ca(OH)_2 , mas também pode indicar aumento de carbonato na amostra.
- As análises de difração de raios-X e MEV da crosta de cal indicaram presença de carbonato de cálcio, assim como pela análise de EDS.
- A água industrial utilizada para a preparação do leite de cal, embora esteja com o pH controlado, está fora dos padrões especificados para as concentrações de determinados elementos e compostos tal como ferro, alumínio e carbonato. A turbidez também está bem mais elevada do que o esperado.
- A reação de hidratação da cal provoca um aumento significativo do pH da solução o que favorece a precipitação do carbonato de cálcio sendo que a solução aquosa já apresenta elevado teor de carbonato, assim como elevada concentração de íons de cálcio devido a reação de hidratação, tornando um cenário bem favorável para a incrustação.
- A qualidade da água pode estar acelerando o processo de incrustação reduzindo a disponibilidade da unidade de preparação de leite de cal.
- Ensaio de lavagem cáustica da crosta em laboratório indicaram existir dissolução da crosta.
- Lavagem cáustica realizada em campo permitiu a limpeza da pequena área lavada evitando perdas de produção na refinaria.

5.2 SUGESTÕES

- Prosseguir com a avaliação de outros métodos mais eficientes de limpeza da unidade de preparação de leite de cal.
- Avaliar quais medidas de tratamento da água poderão ser tomadas a fim de melhorar o parâmetro de especificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. e BORGES, A., Determinação da Influência do Ponto de adição de Cal para a Estabilidade do Licor, Relatório Técnico, Alunorte, 2000.

ARAI, A., DUARTE, L. Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas. Projeto de Graduação, Rio de Janeiro: UFRJ – Escola Politécnica, 2010.

BARHAM, S., KHAN, S., MALITO, J., RENNICK, W., Optimization of Tricalcium Aluminate for Enhanced Bayer Liquor Filtration, Light Metals, pp 111-116, 2000.

BRADY, G. S., Materials Handbook: An encyclopedia for Purchasing and Production Managers, Technicians, Supervisors and Foremen, Eleventh Edition, McGraw-Hill Book Company, 1977.

BRAGANÇA, A., Avaliação de reagentes alternativos para substituição da cal em sistema de bombeamento de longa distância de polpa de minério de ferro. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – 2008.

CARDOSO, J., CARVALHO, P., FONSECA, P., SILVA, M., ROCIO, M., A Indústria do Alumínio: Estrutura e Tendências. Insumos Básicos - BNDS Setorial. V. 33: p.43-88, 2011.

CONSTANTINO, V., ARAKI, K., SILVA, D., OLIVEIRA, W. Preparação de Compostos de Alumínio a partir da Bauxita: Considerações sobre alguns Aspectos Envolvidos em um Experimento Didático. Química Nova, VI 25, Nº 3, 490 – 498, 2002.

FOLHA DE DADOS MOINHO DE CAL E-8D-2 – ALUNORTE Nº FD-7100-08-R-012. Projeto de Expansão 3 Alunorte/Promon. Revisão 1. 20/12/2006.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, CETEC. Conservação de Energia no Processo de Fabricação de Cal em Fornos Rotativos. Belo Horizonte, 1984.

GUIDELINE FOR DESIGN FILTRATION AREA, Alunorte N – GD0300-05-P-001R00. Project. Alunorte/Promon. 19/06/2002.

GUIDELINE FOR DESIGN LIME SLAKING AND FILTER AID PREPARATION – AREA 8D . Alunorte N – CD7100-08-P-001. Expansion 3 Project. Alunorte/Promon. 1st review. 19/06/2006.

GUIMARÃES, J. E. P., A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil, São Paulo, Editora Pini, 1998.

HARATO, T., ISHIDA, T., YAMADA, K. Autoprecipitation of Gibbsite and Boehmite, Light Metals, pp 37-50, 1982.

HAVERTY, D., RATY, M., STANTON, K., HODNETT, B., LOAN, M., Influence of Calcium on Gibbsite Crystallization: Calcium Incorporation Within a Gibbsite Crystal Lattice. Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop, 2005.

KILDEA, J. e THOMAS, A., Scale Control and Prevention of Hydrate Precipitation in Polishing Filters. Light Metals, 2000.

KUMAR, T., CARNEIRO, J., Relatório Curso Processo Bayer V – Química Processo Bayer. ALCAN INTERNATIONAL LTD – ÁRVIDA R & D – CANADÁ. Abril – 1993.

LIBBY, S. C. The Effects of Lime/Limestone Characteristics on Causticization, Light Metals, TMS-AIME Proceedings to Annual Meeting, p. 275 a 293, 1983.

Manual do Participante, Preparação de Cal, Módulo I. Alunorte, setembro, 2004, revisão 03.

MOREIRA, A., Sistemas Laboratoriais para Estudos de Incrustação de Sulfato de Bário em Reservatórios de Petróleo (Um Estudo da Arte). Projeto de Graduação, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.

OSTAP, S., Chemistry of Low Temperature Digestion in the Bayer Process. ALCAN, 2000.

SILVA, A., Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Hidróxido de Cálcio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

SILVA, J., N., SILVA, S., K., MONTEIRO, G., S., FERREIRA, W., B., FRANÇA, M., I., FRANÇA, K., B., Estudo e Análise do Potencial de Incrustação por Carbonato de Cálcio em Águas do Semi Árido Paraibano para Sistemas de Dessalinização via Osmose Inversa, XLVI Congresso Brasileiro de Química, 2006.

SOARES, B. D., Estudos da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação de mestrado em engenharia química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

TIMOTEO, Dayse Mirella Oliveira; POLIVANOV, Helena; BERTOLINO, Luiz Carlos. Caracterização Mineralógica e Tecnológica de um Depósito Argiloso na Região de Cubati (PB). Geociênc. (São Paulo), São Paulo, v. 33, n. 3, 2014.

WHITTINGTON, B., The Chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer Process, Hydrometallurgy, v. 43: p 13-35, 1996.

XUNGAO, L., A Preliminary Discussion on the Carbonation Decomposition Process, TMS Light Metals, Phoenix Arizona, Metallurgical Society, Inc. January, p. 25-28, 1988.