



QUALIDADE DA LAVAGEM CÁUSTICA: CONDIÇÃO CRUCIAL PARA O AUMENTO DA DISPONIBILIDADE DO SISTEMA EM UMA PLANTA BAYER

Américo José Preto Borges

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: João Nazareno Nonato Quaresma
Clauderino da Silva Batista

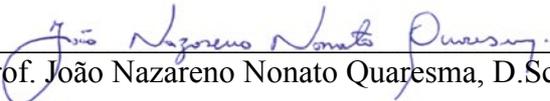
Belém
Fevereiro de 2015

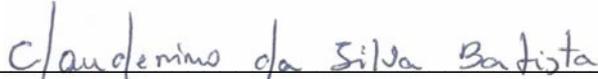
**QUALIDADE DA LAVAGEM CÁUSTICA: CONDIÇÃO CRUCIAL PARA O
AUMENTO DA DISPONIBILIDADE DO SISTEMA EM UMA PLANTA BAYER**

Américo José Preto Borges

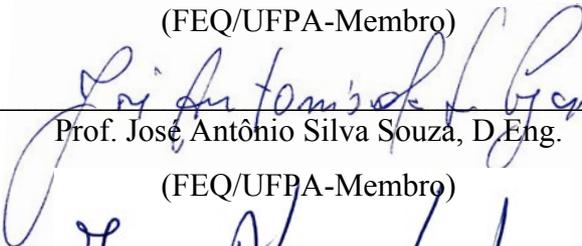
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

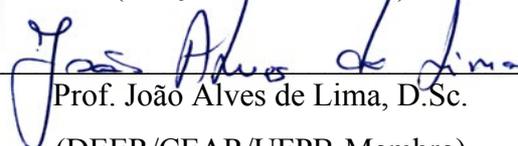
Examinada por:


Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(PPGEP/UFPA-Orientador)


Prof. Clauderino da Silva Batista, D.Eng.
(PPGEP/UFPA-Coorientador)


Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. José Antônio Silva Souza, D.Eng.
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. João Alves de Lima, D.Sc.
(DEER/CEAR/UFPB-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL
FEVEREIRO DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Borges, Américo José Preto

Qualidade da lavagem cáustica: condição crucial para o aumento da disponibilidade do sistema na planta Bayer/ Américo José Preto Borges.- 2015.

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma
Clauderino da Silva Batista

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

1.Filtração 2. Processo Bayer 3. Processos químicos I.
Título

CDD 22.ed.660.284245

*Aos que apoiaram, incentivaram e
contribuíram para a realização desse
projeto.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Nazareno Nonato Quaresma pela paciência, brilhante orientação, direcionamento, incentivo e ajuda na elaboração e composição deste trabalho.

Ao Professor Clauderino da Silva Batista pela ajuda, brilhante orientação, direcionamento, incentivo e colaboração.

A Gerson Silva, que acreditou nas indicações dos estudos e os aplicou em escala industrial na Hydro Alunorte.

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.)

QUALIDADE DA LAVAGEM CÁUSTICA: CONDIÇÃO CRUCIAL PARA O AUMENTO DA DISPONIBILIDADE DO SISTEMA EM UMA PLANTA BAYER

Américo José Preto Borges

Fevereiro/2015

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma

Clauderino da Silva Batista

Área de Concentração: Engenharia de Processos

A lavagem cáustica é fundamental para as rotinas de uma planta Bayer, limpando equipamentos e sistemas de tubulações que possibilitam a boa operacionalidade das etapas do processo. Para que isso possa acontecer, é essencial o controle da temperatura e da concentração cáustica no processo de limpeza, sendo esse o binômio que garantirá a eficiência da solução. Este estudo mostra que a manutenção da temperatura em patamares de 80°C proporcionará condições para um bom controle da concentração cáustica, e que a variável tempo de limpeza perde importância se temperatura e concentração caustica não estiverem nas faixas de controle estabelecidas. Também mostra que em rotinas onde a solução de limpeza é preparada com soda virgem e licor Bayer (licor pobre), a capacidade de dissolução da solução diminui significativamente em temperaturas abaixo de 75°C.

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

**CAUSTIC CLEAN QUALITY: CRUCIAL CONDITION FOR INCREASED
SYSTEM AVAILABILITY BAYER PLANT**

Américo José Preto Borges

February/2015

Advisors: João Nazareno Nonato Quaresma

Clauderino da Silva Batista

Research Area: Process Engineering

The caustic washing is critical to the routines of a Bayer plant, cleaning equipment and piping systems that enable good operability of the process steps. For this to happen, it is essential to control the temperature and caustic concentration in the cleaning process, which is the binomial that will guarantee the solution efficiency. This study shows that maintaining the temperature at 80 ° C levels provide conditions for a good control of the caustic concentration, and that the variable cleaning time becomes less important if temperature and caustic concentration are not the established control ranges. It also shows those routines in which the cleaning solution is prepared with soda (50%) and Bayer liquor (poor ratio alumina/soda), the dissolution capacity of the solution decreases significantly at temperatures below 75°C.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	5
CAPÍTULO 2. ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 TEORIA GERAL DA PRECIPITAÇÃO.....	6
2.1.1 Solubilidade.....	6
2.1.2 Taxa de precipitação.....	7
2.1.3 Nucleação.....	8
2.1.4 Crescimento.....	9
2.1.5 Aglomeração.....	10
2.1.6 Quebra.....	11
2.1.7 Curvas de equilíbrio relação A/C versus temperatura.....	11
2.2 FILTRAÇÃO.....	14
2.2.1 Teoria da filtração com formação de torta.....	14
2.3. DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE LAMA.....	17
2.3.1 Característica da lama dos decantadores.....	18
2.3.2 Auxiliar de filtração (TCA).....	21
2.4 ROTINAS DE LAVAGEM CÁUSTICA.....	35
2.5 MODELO GRM – REGRESSÃO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	37
2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	37
2.7 FATORES QUE AFETAM A INCRUSTAÇÃO.....	38
2.7.1 Composição da bauxita e do licor.....	38
2.7.2 Temperatura do licor e da polpa.....	40
2.7.3 Modo de agitação nos tanques e velocidade do licor/polpa.....	43
2.7.4 Composição da água de resfriamento e da polpa de cal.....	43
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA EM LABORATÓRIO.....	45
3.1.1 Com tecido filtrante de filtros VPFs.....	45
3.1.1.1 Aquecimento da solução em chapa magnética.....	45
3.1.1.2 Aquecimento da solução em estufa.....	48

3.1.2 Com crosta de hidrato do tanque de retorno.....	50
3.1.3 Com crosta de hidrato do tanque espessador.....	53
3.1.4 Com tela metálica incrustada de filtros VPFs.....	57
3.2 TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA NA REFINARIA.....	60
3.2.1 Filtro crosta.....	60
3.2.2 Terceiro estágio e tq de transbordo do circuito de lavagem de lama.....	62
3.2.3 Primeiro estágio e tq de transbordo do circuito de lavagem de lama.....	65
3.2.4 Decantador e tq transbordo do circuito de lavagem de lama.....	69
3.2.5 Telas metálicas de filtros VPFs.....	71
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 TESTES DE LABORATÓRIO COM TECIDO FILTRANTE FILTROS VPFs.....	73
4.1.1 Lavagem em chapa magnética.....	73
4.1.2 Lavagem em estufa giratória.....	77
4.2 TESTES DE LABORATÓRIO COM CROSTA DE HIDRATO DE ESPESSADOR.....	85
4.2.1 Solução preparada com licor pobre a 100°C.....	85
4.2.2 Solução preparada com soda virgem e água a 100°C.....	85
4.2.3 Solução preparada com soda virgem e licor pobre a 80°C.....	86
4.3 TESTES DE LABORATÓRIO COM CROSTA DE HIDRATO DE UM ESPESSADOR.....	87
4.4 TESTES DE LABORATÓRIO COM TELA METÁLICA INCRUSTADA DE FILTROS VPFs.....	94
4.5 TESTE EM REFINARIA COM FILTRO CROSTA.....	97
4.6 TESTE EM REFINARIA NO ESPESSADOR DE LAMA (3º ESTÁGIO) E TQ DE TRANSBORDO.....	99
4.7 TESTE EM REFINARIA NO ESPESSADOR DE LAMA (1º ESTÁGIO) E TQ DE TRANSBORDO.....	102
4.8 TESTE EM REFINARIA NO DECANTADOR DE LAMA E TQ DE TRANSBORDO.....	107
4.9 TESTE EM REFINARIA COM TELAS METÁLICAS DE FILTROS VPFs.....	110
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	112
REFERÊNCIAS.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Relação entre concentração e temperatura na precipitação de cristais. Fonte: LEÃO e SIQUEIRA (2001).....	6
Figura 2.2	Curva de equilíbrio A/C relação versus temperatura. Fonte: DONALDSON (1999).....	12
Figura 2.3	Curva de equilíbrio relação A/C versus temperatura nas etapas do processo Bayer. Fonte: DONALDSON (1999).....	13
Figura 2.4	Solubilidade da alumina em liquor cáustico. Fonte: DONALDSON (1999).....	14
Figura 2.5	Filtração com formação de torta. Fonte: CETEM (2002).....	15
Figura 2.6	Formação de torta dos filtrosVPFs.....	17
Figura 2.7	Resumo do processo: digestão, decantação e lavagem de lama, filtração e lavagem cáustica. Fonte: HYDRO ALUNORTE (2012).....	18
Figura 2.8	Imagem de elétrons secundários de uma área representativa. Fonte: GREAVES et al. (2003).....	19
Figura 2.9	Modo de elétrons retroespalhados mostrando a distribuição das partículas. Fonte: GREAVES et al. (2003).....	19
Figura 2.10	Análise da área total das figuras 2.7 e 2.8: C, O, Na, Al, Si, S, Ca, Ti e Fe. Fonte: GREAVES et al. (2003).....	20
Figura 2.11	Diagrama de fase Na ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O mostrando campos de estabilidade TCA/CaCO ₃ . Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996).....	22
Figura 2.12	Diagrama de fase CaO-Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -H ₂ O mostrando campos de estabilidade TCA/Ca(OH) ₂ . Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996).....	23
Figura 2.13	Distribuição do cálcio contendo produtos de causticização do licor Bayer a 95°C com Ca(OH) ₂ . Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996).....	25
Figura 2.14	Difratogramas ilustrando a semelhança entre as três amostras. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	27

Figura 2.15	Fotomicrografia da amostra de TCA. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	28
Figura 2.16	Sistema hexagonal. AVELAR et al. (2008).....	28
Figura 2.17	Microscopia eletrônica mostrando aglomerados e partículas hexagonais. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	29
Figura 2.18	Espectro de ED para as partículas hexagonais com os elementos. Fonte: FRANÇA et al. (2010).....	30
Figura 2.19	Difratograma da amostra de crosta do tecido filtrante. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	31
Figura 2.20	Fotomicrografia ilustrando o aspecto geral da amostra da crosta do tecido. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	31
Figura 2.21	Difratograma da amostra da crosta da parede do filtro. Fonte: AVELAR et al. (2008).....	32
Figura 2.22	Fotomicrografia da amostra da crosta da parede do filtro. Fonte: FRANÇA et al. (2010).....	32
Figura 2.23	Micrografia eletrônica do TCA (tempo de reação de 30 minutos). Fonte: FRANÇA et al. (2010).....	33
Figura 2.24	Micrografia eletrônica do TCA (tempo 120 minutos). Fonte: FRANÇA et al. (2010).....	34
Figura 2.25	Difração de raios-x da reação de formação do TCA. Fonte: FRANÇA et al. (2010).....	34
Figura 2.26	Processo de lavagem cáustica em filtro de pressão vertical.	36
Figura 2.27	Processo de lavagem cáustica tanques decantores e espessadores de lama.....	36
Figura 2.28	Dessilicação da solução de aluminato KUMAR e CARNEIRO (1993).....	39
Figura 2.29	Curva de concentração de oxalato KUMAR e CARNEIRO (1993).....	40
Figura 2.30	Curva de solubilidade da sílica KUMAR e CARNEIRO (1993).....	41
Figura 3.1	Filtro VPF aberto (120 ciclos de filtração).	46
Figura 3.2	Conjunto de tecidos/bolsas descartados de um filtro de pressão vertical.....	47

Figura 3.3	Amostra de tecido utilizado nos testes em laboratório.....	47
Figura 3.4	Aparato (chapa magnética, béquer de vidro e haste com tecido) utilizado nos testes.....	48
Figura 3.5	Aparato (estufa, frascos e tecidos filtrantes) utilizado nos testes.....	49
Figura 3.6	Estufa com dispositivo giratório.	50
Figura 3.7	Etapas do método de lavagem cáustica de crosta de hidrato em laboratório. Fonte: SILVA (2011).....	51
Figura 3.8	Amostras de crosta de hidrato.....	54
Figura 3.9	Aparato utilizado nos testes para determinação do consumo de soda e testes para identificação das influências no processo de dissolução. Fonte: Hydro-Alunorte, 2013.....	55
Figura 3.10	Gráfico de superfície de resposta sobre a relação a/c e taxa de dissolução.	57
Figura 3.11	Filtro VPF fechado e aberto, juntamente com uma tela metálica revestida com tecido filtrante içada para ser posicionada no filtro.....	58
Figura 3.12	Tela metálica em condição normal de operação e tela metálica quase totalmente obstruída pela presença de crosta.	59
Figura 3.13	Telas metálicas com presença de crosta que foram utilizadas nos testes de lavagem cáustica.....	59
Figura 3.14	Aparato (estufa, frascos plásticos e tela metálica) utilizado nos testes.....	60
Figura 3.15	Tela metálica do filtro crosta antes da lavagem cáustica.	61
Figura 3.16	Tampa do filtro crosta antes da lavagem cáustica.	62
Figura 3.17	Interior do filtro crosta antes da lavagem cáustica.	62
Figura 3.18	Representação do circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28D-6 e T-28D-14.	64
Figura 3.19	Representação do resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28D-6 e T-28D-14.....	64
Figura 3.20	Incrustação do fundo e raspa do tanque T-28D-6.	64

Figura 3.21	Espessura da incrustação na parede interior do T-28D-6 antes da lavagem cáustica.....	65
Figura 3.22	Interior do tanque T-28D-12 (tanque de transbordo) mostrando a espessura da incrustação antes da lavagem cáustica.	65
Figura 3.23	Circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28D-4 e T-28D-12.....	67
Figura 3.24	Resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28D-4 e T-28D-12.....	67
Figura 3.25	Porta de visita do tanque T-28D-4.....	67
Figura 3.26	Crosta no tanque T-28D-4, destacando o fundo, a raspa e a borda superior.....	68
Figura 3.27	Controle da temperatura da solução de lavagem cáustica dos tanques T-28D6 e T-28D-14.....	68
Figura 3.28	Circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28C-1X e T-28C-9.....	70
Figura 3.29	Resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28C-1X e T-28C-9.....	70
Figura 3.30	Porta de visita do tanque T-28C-1X, em destaque a espessura da crosta presente na parede.....	70
Figura 3.31	Processo de lavagem cáustica de telas metálicas em filtro VPF..	72
Figura 3.32	Fotografia e desenho de um filtro de pressão vertical com suas medidas.....	72
Figura 4.1	Efeitos significativos na relação A/C.	74
Figura 4.2	Interação temperatura versus concentração cáustica sobre a relação A/C.....	75
Figura 4.3	Interação tempo versus concentração cáustica sobre a relação A/C.	75
Figura 4.4	Interação temperatura versus tempo sobre a relação A/C.....	76
Figura 4.5	Fatores com efeitos significantes sobre a relação A/C.....	78
Figura 4.6	Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 86°C.....	79

Figura 4.7	Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 80°C.....	79
Figura 4.8	Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 72,4°C.....	80
Figura 4.9	Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 70°C.....	81
Figura 4.10	Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 61°C.....	82
Figura 4.11	Interação temperatura versus concentração cáustica sobre a relação A/C.....	83
Figura 4.12	Interação tempo versus concentração cáustica sobre a relação A/C.....	83
Figura 4.13	Interação tempo versus temperatura sobre a relação A/C.....	84
Figura 4.14	Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas com licor pobre a 100°C. Fonte: SILVA (2011).....	85
Figura 4.15	Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas soda virgem e água a 100°C. Fonte: SILVA (2011).....	86
Figura 4.16	Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas soda virgem e licor pobre a 80°C, com concentração cáustica de 450g/L e relação A/C de 0,135. Fonte: SILVA (2011).....	87
Figura 4.17	Superfície de resposta mostrando o efeito de interação da taxa de dissolução da crosta hidrato, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água.....	89
Figura 4.18	Superfície de resposta do efeito de interação das variáveis sobre a relação A/C da solução, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água.....	90
Figura 4.19	Superfície de resposta do efeito de interação das variáveis sobre a taxa de dissolução da crosta hidrato, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.....	92

Figura 4.20	Superfície de resposta mostrando o efeito de interação das variáveis sobre a relação A/C da solução, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.....	93
Figura 4.21	Amostras das telas metálicas após lavagem cáustica de 15 horas.....	95
Figura 4.22	Condições em que ficaram as amostras das telas metálicas após lavagem cáustica de 15 horas com a quantidade total de crosta retirada.....	95
Figura 4.23	Solução cáustica após lavagem de 15 horas da amostra da tela metálica.....	96
Figura 4.24	Etapas do processos de lavagem de lama que antecedem o processo de filtração (filtros VPFs) com os resultados das análises XRF.....	96
Figura 4.25	Tela metálica do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica....	98
Figura 4.26	Tampa do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica.	99
Figura 4.27	Interior do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica.	99
Figura 4.28	Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.....	101
Figura 4.29	Parede interior do tanque T-28D-6 após lavagem cáustica. Fonte: Hydro-Alunorte, 2013.....	101
Figura 4.30	Fundo e raspa do tanque T-28D-6 após lavagem cáustica.	101
Figura 4.31	Parede interior do tanque T-28D-14 (tanque de transbordo) após lavagem cáustica.....	102
Figura 4.32	Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.....	103
Figura 4.33	Borda superior e fundo do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.....	104
Figura 4.34	Porta de visita do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.	104
Figura 4.31	Conjunto feedweel/EDUC do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.....	102
Figura 4.32	Fundo e raspa do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.	102
Figura 4.33	Tubulações de entrada do EDUC do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.....	103

Figura 4.34	Interior do tanque de transbordo T-28D-12 após a limpeza cáustica.....	103
Figura 4.35	Material depositado no fundo do tanque de transbordo T-28D-12 após a limpeza cáustica.....	104
Figura 4.36	Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.....	105
Figura 4.37	Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica.	106
Figura 4.38	Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica, mostrando as condições da parede, fundo, raspa e feedwell.	106
Figura 4.39	Condições da tela metálica após a lavagem cáustica de 18 horas e após o jateamento com água para retirada da crosta presente nos interstícios.....	108
Figura 4.40	Perfil de resistência da linha 4 no período de janeiro a dezembro de 2013.....	108
Figura 4.41	Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica.....	108
Figura 4.42	Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica, mostrando as condições da parede, fundo, raspa e feedwell.....	109
Figura 4.43	Sequência fotográfica mostrando as condições da tela metálica após a lavagem cáustica de 18 horas e após o jateamento com água para retirada da crosta presente nos interstícios.....	110
Figura 4.44	Perfil da resistência a filtração da linha 4 no período de janeiro a dezembro de 2013, tendo como destaque o período de decréscimo da resistência a partir da segunda quinzena de setembro.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Faixa de diâmetro médio e diâmetro médio geral para as partículas analisadas.....	20
Tabela 2.2	Comparação dos cálculos da velocidade de encrostamento.....	42
Tabela 3.1	Condições para os testes de lavagem cáustica.....	46
Tabela 3.2	Condições para os testes de lavagem cáustica.....	49
Tabela 3.3	Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com licor pobre.....	51
Tabela 3.4	Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com soda virgem e água.....	51
Tabela 3.5	Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com soda virgem e licor pobre com concentração cáustica de 450g/L e relação A/C de 0,135.....	52
Tabela 3.6	Análise química da crosta de hidrato do tanque espessador utilizada nos testes para determinação do consumo de soda e testes para identificação das influências no processo de dissolução.....	54
Tabela 3.7	Análise química da solução de lavagem cáustica preparada em laboratório utilizada nos testes para determinação do fator de consumo.....	55
Tabela 3.8	Condições dos experimentos para identificação das influências na relação alumina/cáustica e taxa de dissolução da crosta de hidrato utilizando solução de lavagem preparada com soda virgem e água.....	56
Tabela 3.9	Condições dos experimentos para identificação das influências na relação alumina/cáustica e taxa de dissolução da crosta de hidrato utilizando solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.....	56
Tabela 4.1	Resultados das onze condições de lavagem cáustica testadas....	73
Tabela 4.2	Resultados das cinco condições de lavagem cáustica testadas...	77

Tabela 4.3	Resultados dos testes de lavagem cáustica para verificar o fator de consumo real de soda.....	88
Tabela 4.4	Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e água.....	90
Tabela 4.5	Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e licor pobre.....	91
Tabela 4.6	Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e licor pobre.....	93
Tabela 4.7	Resultados da análise da crosta de lama presente na amostra de tela metálica dos filtros de pressão vertical (Fluorescência de Raio X – XRF).....	94
Tabela 4.8	Resultados da análise da lama da descarga dos tanques de lama (Fluorescência de Raio X – XRF).....	94
Tabela 4.9	Resultados da análise da lama da descarga dos filtros de lama (Fluorescência de Raio X – XRF).....	94
Tabela 4.10	Resultados da quantidade de crosta retirada das amostras após a lavagem cáustica.....	95

NOMENCLATURA

C_i	Concentração de alumina, g/L
E	Energia de ativação, $cal/g\ mol$
T	Temperatura, $^{\circ}C$
A_s	Área superficial da semente, m^2/g
C_{eq}	Concentração de alumina no equilíbrio, g/L
FC	Caustico livre, g/L
B^o	Taxa de nucleação,
LGR	Taxa linear de crescimento,
L	Dimensão do cristal, L
t	Tempo de filtração, h
A_f	Área de filtração, m^2
R_m	Resistência do meio filtrante (l/L)
c	Concentração dos sólidos na suspensão que alimenta os filtros, g/L
k	Permeabilidade local,
P	Variável de predição,
Q	Variável de predição,
R	Variável de predição,
b_i	Coefficientes,
A	Concentração cáustica da solução, g/L
B	Temperatura da solução cáustica, $^{\circ}C$
C	Tempo de lavagem, h
V	Volume do filtrado, L
S_{α}	Área superficial, m^2
N	Concentração cáustica no licor Bayer, g/L
A	Concentração de alumina no licor Bayer, g/L
T	Temperatura do licor Bayer, $^{\circ}C$

LETRAS GREGAS

$\Delta\rho$	Queda de pressão no filtro, ($M/L\theta^2$)
α	Resistividade média da torta, (L/M)
ρ_s	Massa específica das partículas sólidas, g/m^3
μ_f	Viscosidade do fluido, cP
ρ_f	Densidade do fluido, g/cm^3

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

A expectativa de que os mercados globais de alumínio continuem acirrados se traduz em preços “all-in” de metal mais altos e maior retorno para os produtores de alumínio. O peso do preço na LME (London Metal Exchange) no custo total do alumínio tem diminuído pelo simples fato de que não é possível conseguir garantias para material de armazéns registrados sem pagar um prêmio substancial. Como resultado da consolidação dos estoques de alumínio em armazéns principais e a formação de enormes filas para entrega nesses locais, o papel da LME como fornecedor para o mercado físico tem diminuído. Ele só é ativado pelo pagamento de um alto prêmio, o preço "all-in" (preço LME mais prêmio), que agora é o preço de mercado. As empresas estão voltadas à geração de valor em um mercado de alumínio cada vez mais acirrado, buscando retorno aos seus acionistas através de melhorias operacionais e comerciais, crescimento seletivo e qualitativo, menor consumo de energia e menor pegada ambiental para fortalecer o futuro climático (SVEIN BRANDTZAEG, 2014).

A demanda de alumínio vem crescendo nos últimos anos e se espera um crescimento de 3-4 % fora da China em 2015, com uma demanda firme de alumínio em todas as regiões e segmentos, incrementada pela substituição de outros materiais por alumínio, como no caso do setor de transporte e elétrico. Um maior equilíbrio de mercado para o metal primário vem proporcionando a possibilidade de se ter um roteiro voltado à lucratividade sustentável e, embora os estoques de alumínio ainda sejam volumosos, a Europa demonstra fragilidade e a exportação de semiacabados e acabados da China ter aumentado, a situação está bem melhor que era no ano passado. Além da demanda estar maior que a produção no mercado de metal primário, o mercado de matérias-primas na área de bauxita e alumina está mais acirrado, criando oportunidades comerciais interessantes e pressionando os produtores de alumina e alumínio com baixos preços na China (SVEIN BRANDTZAEG, 2014).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de bauxita e de alumina. Do estado do Pará saem 84% da extração nacional de bauxita e 54% da produção de alumina; os dois produtos, além de formarem hoje a principal pauta de geração de divisas para o

setor, garantem vantagens na agregação de valor nas etapas seguintes da cadeia do alumínio (ABAL, 07/11/14)

A Hydro Alunorte é a quarta do mundo em termos de volume de alumina lançada no mercado. No processo Bayer a extração da alumina da bauxita envolve a dissolução e posterior precipitação da alumina hidratada, utilizando-se uma solução de soda cáustica (denominado licor Bayer) como solvente. Para atingir os objetivos mencionados, aproveita-se as variações de solubilidade da alumina hidratada em função da temperatura (WHITTINGTON, 1996).

Entretanto, a alumina extraível constitui apenas 50% da bauxita seca, sendo o restante composto por impurezas como os óxidos de ferro, silício, cálcio e titânio, além de matéria orgânica. Algumas dessas impurezas, embora em pequenas quantidades, também são dissolvidas e podem precipitar sob forma de compostos complexos, em diferentes partes do processo Bayer. Esses compostos e alguns sais contidos na água industrial vão formar os diferentes tipos de crostas encontrados nas tubulações e nos tanques das fábricas de alumina. Nas tubulações, a deposição de crosta resulta na redução do diâmetro, contribuindo para aumentar o consumo de energia para bombeamento. Em trocadores de calor contribui para diminuir o coeficiente de transferência de calor, causando uma recuperação de calor pobre. Nos tanques, causa redução do volume efetivo. As fábricas gastam milhões de dólares anualmente para desencrustar equipamentos e para custear as perdas em eficiência na recuperação e transferência de calor. Em vista disso, é necessário entender bem o fenômeno do encrustamento e conhecer os meios que devem ser empregados para eliminar as crostas nos diferentes equipamentos (WHITTINGTON, 1996).

O objetivo da área de filtração é remover os sólidos residuais do transbordo dos decantadores resultando em um licor rico filtrado purificado, contendo no máximo cinco mg/L de sólidos. Na lógica operacional da área de filtração, a resistência ao fluxo cresce à medida que a espessura da torta de lama aumenta e a pressão de alimentação do filtro atinge o valor máximo estabelecido, sinalizando o fim do ciclo. Tal condição é influenciada por alguns fatores: resistência específica do pano; resistência específica da torta (que sofre influência direta dos sólidos do transbordo dos decantadores assim como da qualidade do tri-cálcio aluminato); volume filtrado; área de filtração e viscosidade do meio.

O valor da pressão inicial de filtração é um indicador da condição de rejuvenescimento dos tecidos após a lavagem cáustica. O desempenho do filtro é

sinalizado pelo comportamento dessa variável na primeira hora de filtração. Quanto maior o seu valor, menor será a possibilidade da manutenção da taxa de filtração dentro dos valores estabelecidos. Além de indicar a capacidade de rejuvenescimento dos tecidos, indica também qual o impacto que soluções cáusticas deficientes proporcionam ao desempenho do filtro.

A lavagem cáustica é de significativa importância em diversas rotinas de uma planta Bayer como, por exemplo, tanques, tubulações, trocadores de calor, filtros de hidrato, filtros de lama, medidores de vazão, etc. Atualmente a única forma de verificar a adequação de uma solução cáustica é através de análises de laboratório e, infelizmente, esse critério não permite a identificação do momento em que a solução perde a eficiência, condição que compromete o desempenho dos filtros, podendo afetar a qualidade do produto e a disponibilidade dos demais sistemas.

1.2 – OBJETIVOS

Neste contexto, o presente estudo tem por objetivos:

- Estudar o peso de influência de todas as variáveis que influenciam na eficiência de uma solução de lavagem cáustica.
- Aperfeiçoar o processo de lavagem cáustica contribuindo no aumento da disponibilidade do sistema.
- Propor a adoção de uma relação teórica da concentração de Al_2O_3 /concentração de NaOH através de modelagem matemática como forma de auxiliar as equipes de operação na decisão de substituir uma solução de lavagem em tempo hábil.
- Comparar a eficiência dos dois tipos de solução cáustica atualmente utilizada no processo de limpeza.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo das variáveis que influenciam na qualidade de uma solução de limpeza cáustica, assim como no aperfeiçoamento do processo de limpeza para o aumento da disponibilidade do sistema e na proposta de estabelecimento de uma referência teórica da relação concentração de Al_2O_3 /concentração NaOH (relação A/C) para identificar a perda de qualidade de uma solução de limpeza.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte acerca da teoria geral da precipitação, conceitos de solubilidade, taxa de precipitação, nucleação, crescimento, aglomeração, quebra e curva de equilíbrio da relação A/C. Enfatiza a teoria da filtração com formação de torta, os princípios de decantação e lavagem de lama no processo Bayer, assim como a caracterização da lama dos decantadores e do auxiliar de filtração (tricalcioaluminato de sódio - TCA). Devido ao excesso de TCA adicionado na etapa de filtração, foi necessário abordar a sua aplicação nessa etapa do processo Bayer, destacando os fatores que influenciam na preparação e na sua decomposição em outros compostos. Detalha as rotinas de lavagem cáustica nas etapas de filtração e decantação/lavagem de lama. Mostra os princípios da modelagem por regressão de superfície de resposta para predição da relação A/C da solução de limpeza cáustica. Encerra mostrando os princípios do planejamento de experimento, ferramenta utilizada para identificar as variáveis influentes na lavagem cáustica.

O Capítulo 3 trata dos materiais e dos métodos experimentais utilizados para identificar os fatores influentes no processo de lavagem cáustica, com testes realizados em laboratório e testes realizados em escala industrial na própria refinaria Hydro Alunorte. Os testes em laboratório reproduziram a lavagem cáustica para rejuvenescimento dos tecidos filtrantes dos filtros de pressão vertical (VPF), a lavagem cáustica para dissolução da crosta de hidrato de um tanque de retorno da etapa de precipitação, a lavagem cáustica para dissolução de crosta de hidrato de um tanque espessador, comparando, nesse teste específico, o desempenho de duas condições de preparação da solução. Ainda em laboratório, mostra o teste de lavagem cáustica para dissolução do excesso de crosta presente nas telas metálicas dos filtros VPFs. Os testes de lavagem cáustica em escala industrial foram realizados em um filtro cesto de uma bomba de fundo de um tanque espessador, num tanque espessador de lama (3º estágio) e seu respectivo tanque de transbordo, num tanque espessador de lama (1º estágio) e seu

respectivo tanque de transbordo, num tanque decantador de lama e seu respectivo tanque de transbordo e, finalmente, na recuperação das telas metálicas de filtros VPFs com auxílio de hidrojateamento.

As análises dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 4, com ênfase para a necessidade do controle da temperatura para garantir a eficiência da solução cáustica e, conseqüentemente, a disponibilidade do sistema. Destaca também os cuidados necessários na utilização de soluções não preparadas com soda virgem (50%) e água.

Similarmente ao Capítulo 4, as conclusões dos resultados e sugestões são mostradas no Capítulo 5 no que diz respeito à necessidade de controlar rigorosamente a temperatura da solução.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – TEORIA GERAL DE PRECIPITAÇÃO

2.1.1 – Solubilidade

O processo de precipitação ocorre pela ocasião da mudança das condições de equilíbrio da solução da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em meio cáustico. A fase sólida proveniente da solução é formada porque sua solubilidade é excedida, ou seja, atinge-se a saturação, a qual é condição necessária, mas não suficiente para o crescimento de cristais. A solubilidade da alumina é influenciada pela concentração cáustica total, pela temperatura e pelas impurezas (ex: carbonato de sódio). O gráfico a seguir mostra a relação entre a concentração e a temperatura na precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (LEÃO e SIQUEIRA, 2001):

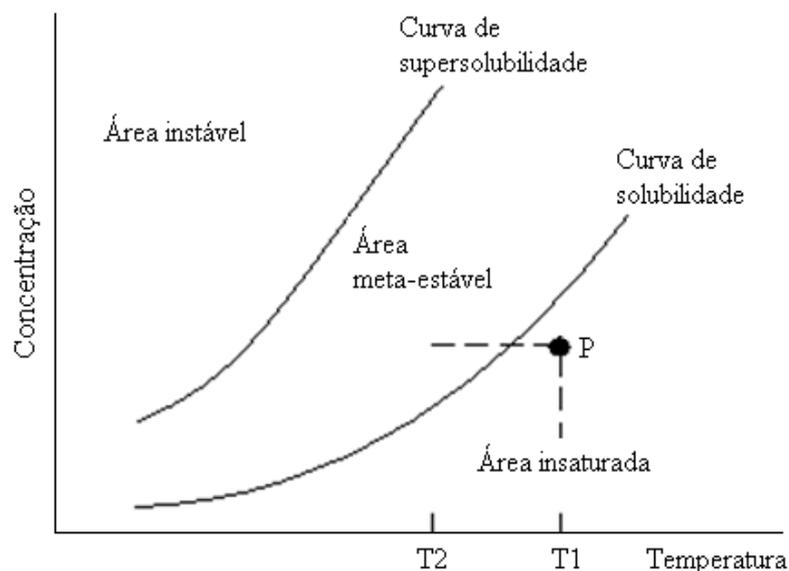


Figura 2.1 - Relação entre concentração e temperatura na precipitação de cristais.
Fonte: LEÃO e SIQUEIRA (2001).

Notam-se três áreas distintas no gráfico: quando se tem baixa concentração e alta temperatura, a solução está insaturada (área insaturada). Nessas condições, se cristais do soluto forem adicionados à solução insaturada numa determinada temperatura T1, haverá completa dissolução dos mesmos e a concentração vai “caminhar” em direção à curva de solubilidade, seguindo a linha tracejada vertical até o ponto P. Porém, diminuindo-se a temperatura para T2, a solução vai cruzar a curva de solubilidade, atingindo a supersaturação (área meta-estável). Sob tais condições, existirá potencial para cristalização. Contudo, a supersaturação não se ajusta espontaneamente para promover a cristalização e então algo deve ser feito para iniciá-la. Geralmente, a adição de semente é utilizada para isso e, uma vez iniciada, a precipitação continuará até o limite da “área meta-estável”, limite este representado pela curva de supersaturação (curva de supersolubilidade). Soluções com longas “área meta-estável” fornecem altos rendimentos para o processo (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Caso a concentração e a temperatura forem tais a moverem as condições para a esquerda da curva de supersaturação (área instável), a nucleação será espontânea e a cristalização será rápida e descontrolada (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

2.1.2 - Taxa de precipitação

A taxa de precipitação pode ser expressa pela Eq. (2.1):

$$(-dc/dt)A_s = [k \exp(-E/RT)(c_t - C_{eq})^2]/FC^2 \quad (2.1)$$

sendo:

c_t = concentração de alumina (g/L)

E = energia de ativação (cal/g mol)

R = 1,9872 (cal/g mol K)

T = temperatura (°K)

A_s = área superficial da semente (m²)

C_{eq} = concentração de alumina no equilíbrio (g/L)

FC = concentração cáustica livre (g/L)

A reação é de primeira ordem com respeito à supersaturação de alumina e o efeito da área superficial da semente é linear. Sendo a supersaturação dependente da

carga de semente, a taxa de precipitação será elevada no caso de altas cargas de semente. A temperatura na qual a reação é conduzida influencia a reação de duas maneiras: no termo “ $\exp(-E/RT)$ ”, que tem efeito direto (o aumento da temperatura aumenta a taxa de reação), e no efeito da temperatura na diminuição do C_{eq} (aumenta o potencial de precipitação).

O aumento da temperatura favorece a taxa de precipitação, a mesma ação diminui o rendimento da precipitação (yield). Portanto, a influência da temperatura no yield indica que o processo deve ser conduzido na mais baixa temperatura na qual os outros objetivos possam ser atingidos sem comprometer o rendimento (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

A taxa de precipitação é apenas uma variável no processo. Outras variáveis estão relacionadas à morfologia, tamanho e distribuição das partículas. Tais partículas sofrem alterações ao longo do processo de precipitação através dos fenômenos de nucleação, crescimento, aglomeração e quebra.

2.1.3 – Nucleação

Nucleação é o fenômeno através do qual moléculas de uma substância são orientadas a formar uma estrutura cristalina básica. As moléculas arranjam-se de maneira a formar núcleos e as superfícies dessas estruturas microscópicas fornecem regiões onde moléculas similares podem encontrar condições termodinâmicas estáveis promovendo, desta forma, o início de outra etapa do processo, o crescimento. A formação de núcleos é essencial para o balanço de partículas na precipitação, pois a quantidade de partículas que deixam o processo (produto propriamente dito e aglomeração) deve ser igual à quantidade de novas partículas geradas (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Os núcleos também podem ser formados a partir de fragmentos originados da quebra de cristais ou de dendritos da superfície de cristais grandes. Este fenômeno é chamado de nucleação secundária (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

A carga de semente tem influência relativa na nucleação. Estudos mostraram que, aumentando-se a carga de semente por um fator de 10, a taxa de nucleação aumenta por um fator menor do que dois. Por outro lado, isto indica a nucleação secundária como um importante fator, já que o número de colisões através das quais os

dendritos são originados devem aumentar pelo menos tão rapidamente quanto o aumento da população de semente (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Outros estudos realizados podem representar o efeito da supersaturação sobre a nucleação. Assumindo que a adição de qualquer quantidade de semente altera a zona metaestável, tal condição pode persistir por um longo período de tempo, sob elevado grau de supersaturação e com baixas cargas de semente, pois neste caso a taxa de precipitação é mais lenta. Sob esta condição de supersaturação prolongada espera-se que mais núcleos sejam formados, observa-se que a nucleação é relacionada com a supersaturação, embora essa relação ainda não tenha sido bem quantificada (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

A nucleação é também altamente dependente da temperatura. Altas temperaturas desfavorecem a formação de núcleos. Para se ter uma idéia, acima de 75°C poucos núcleos são formados. A relação entre a nucleação e a temperatura pode ser expressa pela seguinte expressão (LEÃO e SIQUEIRA, 2001):

$$B^0 = 9,56 \times 10^{12} T^{-2,85} \quad (2.2)$$

sendo,

B^0 = taxa de nucleação

T = temperatura (°C)

2.1.4 – Crescimento

O crescimento é o alargamento do cristal por deposição de novas camadas, ou seja, é a acumulação de material cristalino na superfície da semente, ou por prolongamento das porções específicas ativas. As taxas de crescimento são em geral baixas, o que leva a elevados tempos de residência na precipitação. Todas as partículas crescem à mesma taxa linear. A temperatura e a supersaturação favorecem positivamente a taxa de crescimento, como se pode observar pela expressão a seguir (LEÃO e SIQUEIRA, 2001):

$$LGR = dL/dt = k \exp(-E/RT)(Ct - Ceq)^2 \quad (2.3)$$

sendo,

LGR = taxa linear de crescimento

L = dimensão do cristal

Outras variáveis = mesmo significado da equação da taxa de precipitação.

O crescimento é um processo dinâmico, isto é, precipitação e dissolução ocorrem ao mesmo tempo, sendo um mais rápido do que o outro. Se a LGR for baixa, o crescimento é lento e a redissolução pode ocorrer, suavizando a superfície das partículas. Isto se deve ao fato das superfícies rugosas apresentarem maior solubilidade do que as suaves. Logo, baixa LGR implica em partículas com superfície suave. É importante salientar que, apesar da temperatura favorecer a taxa de crescimento, temperaturas elevadas aceleram a dissolução e, conseqüentemente, contribuem para a formação de superfícies suaves (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

2.1.5 – Aglomeração

A principal alteração no tamanho das partículas de hidrato se dá pela aglomeração. Aglomeração é o processo através da qual, pequenas partículas colidem e aderem umas às outras, formando partículas maiores. A sementação das partículas aderidas ocorre por deposição do hidrato entra as mesmas (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Os principais fatores que influenciam a aglomeração são supersaturação, temperatura, tamanho e forma das partículas de semente, tempo de residência e impurezas. Quanto maior a supersaturação e, portanto maior a relação A/C, maior o número de colisões entre as partículas e, conseqüentemente, maior a aglomeração. Vale salientar que a adesão das partículas requer deposição de hidrato, pois sem tal deposição, os agregados formados após as colisões não se transformam em aglomerados (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

O processo de aglomeração também envolve forças de atração entre as partículas e isso depende da maior ou menor facilidade de deslocamento das partículas no meio. Assim, aumentando-se a temperatura, a viscosidade do licor diminui e facilita a interação entre as partículas, auxiliando a aglomeração. A diminuição da temperatura, em contrapartida, desfavorece a aglomeração e torna o licor mais viscoso, o que causa um aumento da soda ocluída no hidrato (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

A aglomeração também é favorecida no caso de semente fina, pois numa semente fina (formada por partículas pequenas) há um maior número de partículas do que numa semente grossa e, portanto, maior número de colisões é observado. Além do

mais, o impacto entre partículas finas ($<20\mu\text{m}$) apresenta menor energia que a colisão entre partículas grossas e então, uma fraca força adesiva é capaz de unir as partículas finas (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Estudos realizados mostraram que a alumina mais resistente ao atrito é aquela obtida calcinando-se partículas formadas pela aglomeração de cristais menores que $20\mu\text{m}$. Isto é atribuído ao fato de que a água pode ser removida dos cristais menores sem comprometer suas estruturas, o que não acontece aos cristais maiores (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

A irregularidade da superfície das partículas é outro fator que favorece a junção das mesmas. Mas, tal irregularidade deve ser constante, pois do contrário, dificilmente as partículas encontrariam uma superfície “compatível” à qual elas pudessem aderir (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

2.1.6 – Quebra

O fenômeno de quebra tem efeito direto na distribuição de tamanho das partículas. Neste fenômeno, uma fração significativa de massa é separada da partícula, diferentemente da nucleação secundária (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

Choques com outras partículas ou com os equipamentos podem quebrar os cristais de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mesmo que tais cristais sejam altamente resistentes. Porém, alguns estudos mostraram que não existe razão consistente para se acreditar que a quebra ocasionada por esses choques mecânicos é um fator crucial na geração de finos. Isto é devido ao fato de que apenas quando a polpa de semente de hidrato é bombeada que a mesma experimenta altas velocidades, o que favoreceria a ocorrência de choques mecânicos. Além do mais, durante o tempo de bombeamento, a probabilidade de uma mesma partícula sofrer vários choques é pequena (LEÃO e SIQUEIRA, 2001).

2.1.7 – Curvas de equilíbrio relação A/C versus temperatura

Teoricamente, a alumina deveria precipitar na solução, uma vez que as características da polpa correspondem com as características da curva de equilíbrio, já que a curva de equilíbrio foi cruzada. No entanto, a natureza da alumina em cáustico é tal que a solução pode ser controlada em condições de supersaturação, sem a ocorrência

de precipitação. A Figura 2.2 mostra a curva de equilíbrio relação A/C versus temperatura (DONALDSON, 1999).

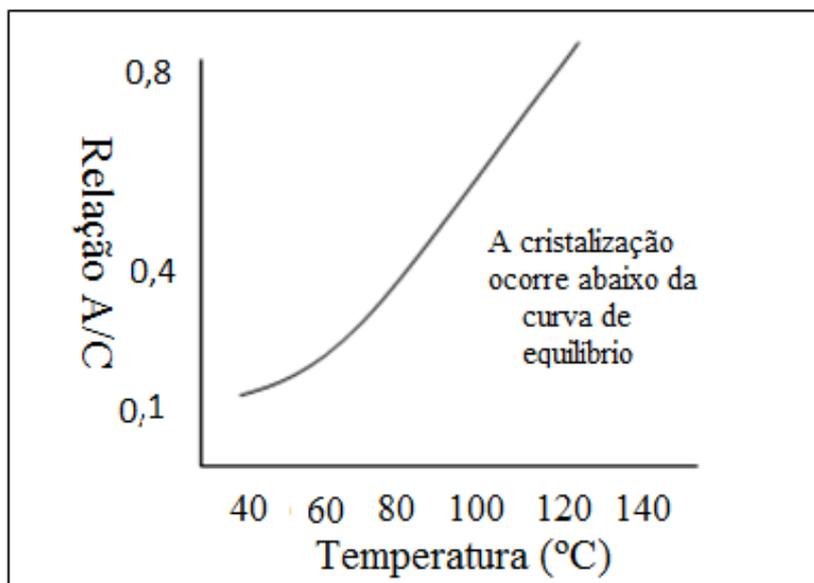


Figura 2.2 - Curva de equilíbrio relação A/C versus temperatura.
Fonte: DONALDSON (1999).

O hidrato de alumínio não precipita facilmente na solução, mesmo após o resfriamento do licor rico à temperatura de equilíbrio. É necessário que a semente promova a precipitação do hidrato no licor rico, pois sem a qual, o processo seria mais lento. Teoricamente é possível precipitar o hidrato a uma relação A/C final no término da curva de equilíbrio. No entanto, na extremidade inferior da curva, a taxa de precipitação é extremamente lenta, aumentando o tempo de residência necessária para melhor precipitar o hidrato. É necessário levar em consideração o custo adicional com vasos de precipitação, para os quais será necessário providenciar um tempo de residência adicional, comparado ao rendimento que seria ganho com o aumento de produção de alumina com uma baixa relação A/C final. A Figura 2.3 mostra a curva de equilíbrio da relação A/C versus temperatura em diversas etapas do processo Bayer (DONALDSON, 1999).

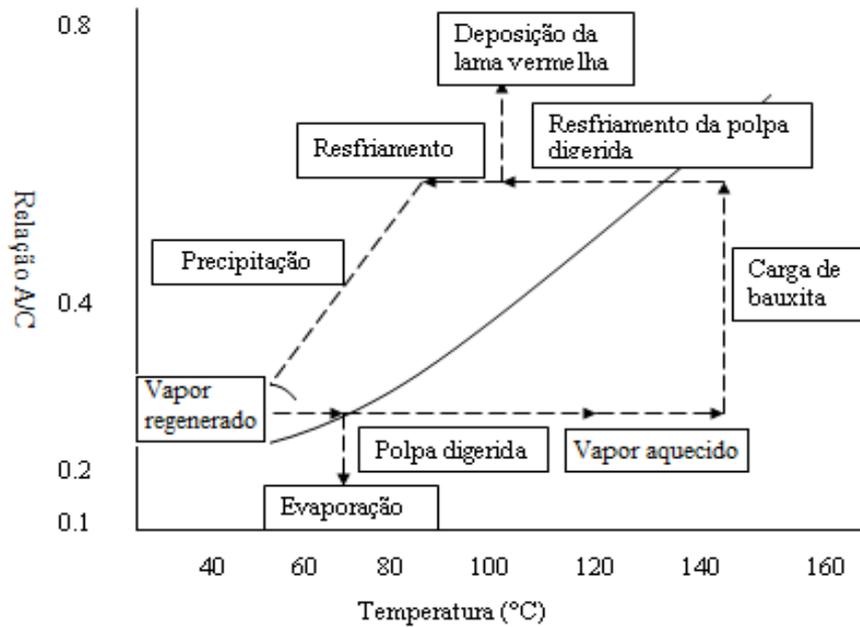


Figura 2.3 - Curva de equilíbrio relação A/C relação versus temperatura nas etapas do processo Bayer. Fonte: DONALDSON (1999).

A solubilidade do hidrato é ligeiramente aumentada pela presença de impurezas no licor. Entretanto, esse aumento na solubilidade do hidrato na presença de impurezas diminui com a temperatura. A importância disto é que, o aumento de solubilidade é maior na precipitação do que na digestão, e isso tende a diminuir o rendimento global quando a impureza no licor aumenta. A Figura 2.4 mostra a curva de solubilidade de hidrato em licor cáustico (DONALDSON, 1999).

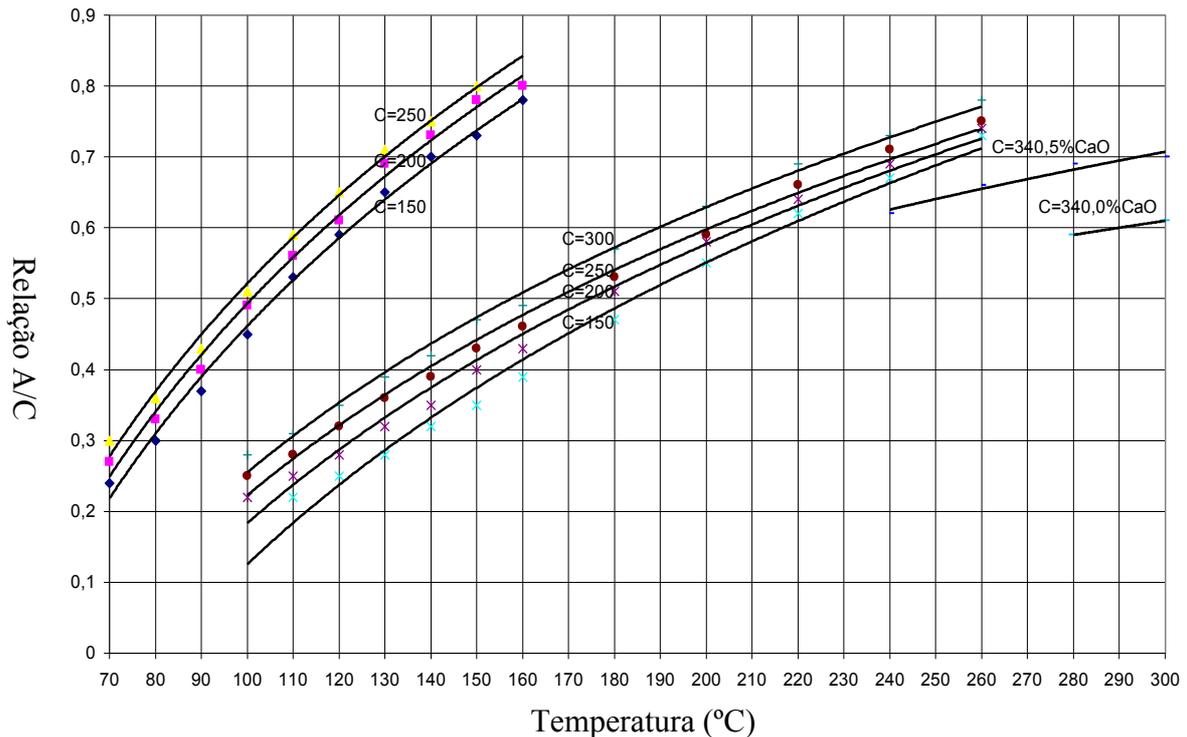


Figura 2.4 - Solubilidade da alumina em liquor cáustico.
 Fonte: DONALDSON (1999).

2.2 - FILTRAÇÃO

2.2.1 – Teoria da filtração com formação de torta

A teoria da filtração permite estabelecer a relação entre a capacidade do equipamento e a variável área, tempo e pressão de filtração. Essa relação, por sua vez, depende intrinsecamente das propriedades da torta resultante do processo de filtração, um meio poroso que se compacta pela percolação do próprio filtrado. No estágio atual de conhecimento, a caracterização da torta não pode ainda prescindir da condução de ensaios em escala de bancada e os resultados são ampliados com base na teoria, por meio de procedimento simples e seguro (FRANÇA E MASSARANI, 2002).

O processo de filtração está esquematizado na Figura 2.5. A suspensão escoar por ação da pressão contra o meio filtrante, resultando a separação dos produtos filtrado e torta. A maior parte do líquido da suspensão constitui o filtrado e as partículas sólidas formam uma torta saturada com o líquido. O meio filtrante é um tecido que tem como função reter as partículas no início da operação; em seguida essa tarefa é realizada pela

própria torta que sofre um aumento da sua espessura com o tempo. Uma teoria para a filtração pode ser estabelecida considerando que (FRANÇA E MASSARANI, 2002):

- a) O filtrado escoa através de dois meios porosos em série, a torta e o meio filtrante.
- b) A torta cresce continuamente ao longo da operação pelo aporte de suspensão.
- c) As propriedades da torta dependem da posição em relação ao meio filtrante e do tempo de filtração.

Os filtros de pressão vertical (VPFs) da Hydro Alunorte são alimentados simultaneamente pelos fluxos do transbordo do decantador de lama e TCA, como demonstrado na Figura 2.6. Para uma boa filtrabilidade a proporção aproximada em massa é de 10 partes de TCA para uma parte de lama presente no transbordo do tanque decantador.

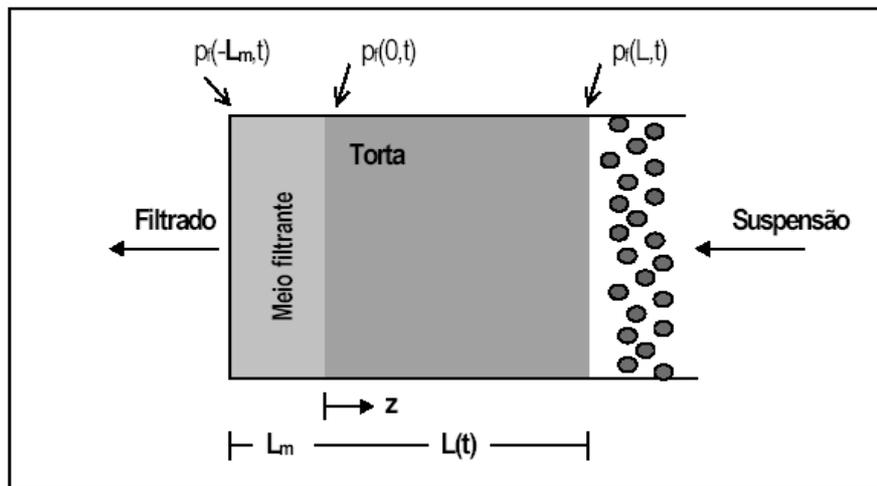


Figura 2.5 - Filtração com formação de torta.
Fonte: FRANÇA e MASSARANI (2002).

Com base na equação que relaciona vazão e queda de pressão no escoamento de fluido através do meio poroso, pode-se chegar à Eq. (2.4) da filtração na forma amplamente utilizada no projeto e análise de desempenho de filtros (MASSARANI, 1997).

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_f}{A_f(\Delta\rho)} \left[\frac{\langle\alpha\rangle V \rho_f c}{A} + R_m \right] \quad (2.4)$$

Em que:

t = tempo de filtração (θ)

V = volume do filtrado (L)

μ_f = viscosidade do fluido (cP)

ρ_f = densidade do fluido (g/cm³)

$\Delta\rho$ = queda de pressão no filtro (M/L θ^2)

$\langle\alpha\rangle$ = Resistividade média da torta (L/M)

A_f = Área de filtração (L²)

R_m = Resistência do meio filtrante (1/L)

c = Concentração dos sólidos na suspensão que alimenta os filtros (M de sólido/M de líquido)

A resistividade α caracteriza pontualmente a torta,

$$\alpha = \frac{1}{\rho_s \varepsilon_s K} \quad (2.5)$$

sendo,

ρ_s = Massa específica das partículas sólidas (g/m³)

ε_s = Fração volumétrica de sólidos.

K = Permeabilidade local.

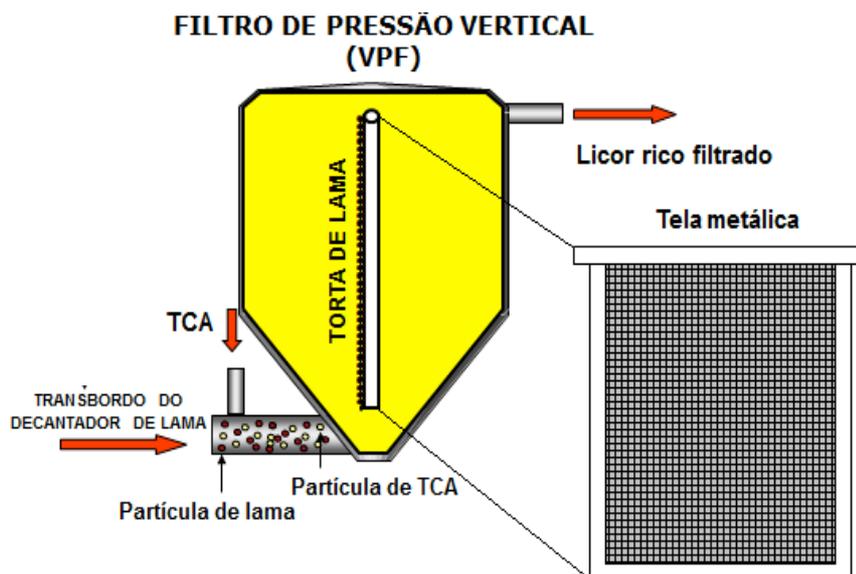


Figura 2.6 – Representação do sistema de formação de torta dos filtros VPFs.

2.3 – DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE LAMA

O resíduo de bauxita é espessado em estágios de decantação, sendo que a lama decantada é bombeada para estágios de espessamento de lama. O objetivo destas operações de lavagem é remover o licor do resíduo de bauxita para minimizar os custos relacionados à perda de soda, aumentando a lucratividade do processo. O número de lavadores varia de planta para planta e depende de fatores tais como: taxa de produção de resíduo; recuperação de soda e tipo de lavadores. A área de filtração destina-se a reduzir as partículas sólidas em suspensão de uma concentração de 80mg/L no transbordo do decantador para menos de 5 mg/L no filtrado. É utilizado um auxiliar de filtração o tri-cálcio aluminato (TCA) para que seja atingida uma boa taxa de filtração e a qualidade do produto desejada (ALCAN, 1993). A Figura 2.7 mostra o resumo do processo.

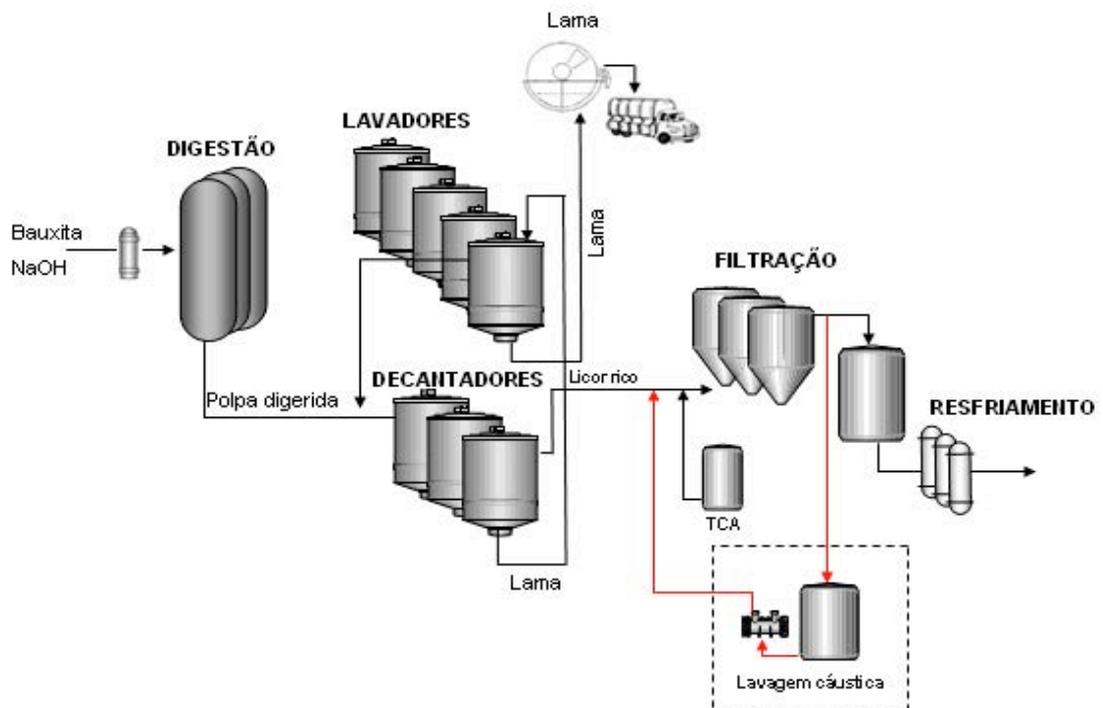


Figura 2.7 - Resumo do processo: digestão, decantação e lavagem de lama, filtração e lavagem cáustica. Fonte: HYDRO-ALUNORTE (2012).

2.3.1 – Característica da lama dos decantadores

Utilizando microscópio eletrônico de varredura e um sistema de espectroscopia por dispersão, foram analisadas amostras de lama do transbordo dos decantadores e obtidos os seguintes resultados (GREAVES et al., 2003), ilustrados nas Figuras 2.8 a 2.10 e Tabela 2.1.

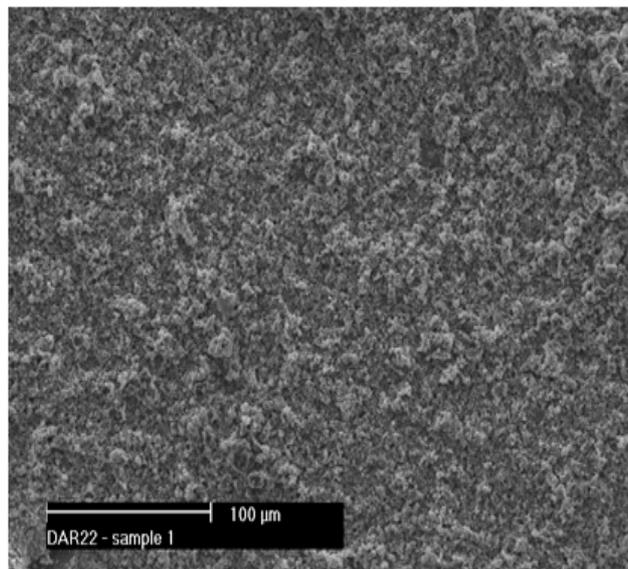


Figura 2.8 - Imagem de elétrons secundários de uma área representativa.
Fonte: GREAVES et al. (2003).

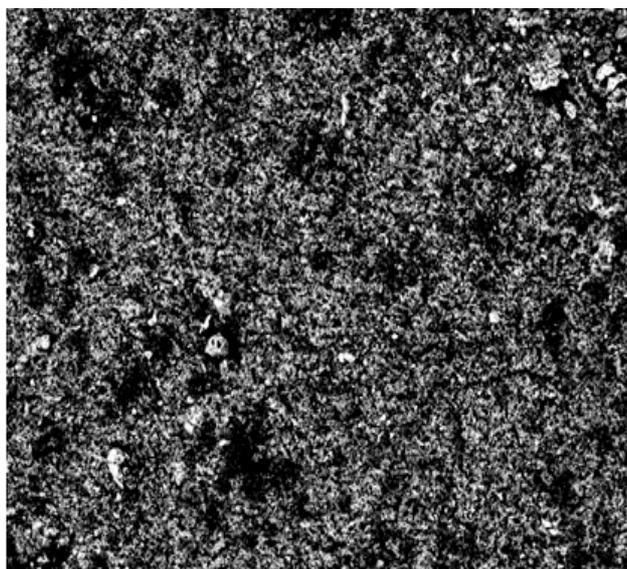


Figura 2.9 - Modo de elétrons retroespalhados mostrando a distribuição das partículas.
Fonte: GREAVES et al. (2003)

Figura 2.10 - Análise da área total das Figuras 7 e 8. C=carbono, O=oxigênio, Na=sódio, Al=alumínio, Si=sílica, S=enxofre, Ca=cálcio, Ti=titânio e Fe=ferro.
 Fonte: GREAVES et al. (2003).

Tabela 2.1 - Faixa de diâmetro médio e diâmetro médio geral para as partículas analisadas dentro de cada um dos cinco domínios.
 Fonte: GREAVES et al. (2003).

Área	Faixa de diâmetro médio	Diâmetro médio (μm)
1	2,19 μm – 26,55 μm	5,14
2	2,19 μm – 30,90 μm	5,33
3	2,19 μm – 31,26 μm	5,19
4	2,19 μm – 25,23 μm	5,12
5	2,19 μm – 32,58 μm	5,27

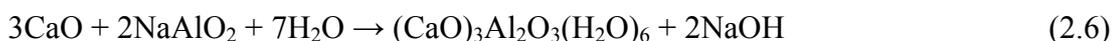
2.3.2 – Auxiliar de filtração (TCA)

2.3.2.1 – Aplicação do TCA no processo Bayer

A maioria das refinarias de alumina clarifica a polpa de bauxita digerida utilizando uma combinação de sedimentação e filtração. Normalmente, mais de 99% dos sólidos de lama são removidos nos decantadores, enquanto os sólidos remanescentes no overflow dos decantadores são removidos por filtração sob pressão ou, menos comumente, filtração de areia. O desempenho dos filtros de pressão, no que diz respeito à taxa de filtração, clarificação e tempo do ciclo são influenciados por fatores como:

- i) qualidade e quantidade do auxiliar de filtração (TCA),
- ii) quantidade de sólidos em suspensão no overflow dos decantadores.

O TCA é geralmente preparado pela reação do calcário ou cal extinta com o aluminato de sódio em solução, geralmente preparado com licor rico, de acordo com as seguintes reações (WHITTINGTON e CARDILE, 1996):



2.3.2.2 - Visão geral sobre os fatores que influenciam na preparação do TCA

O auxiliar de filtração TCA é usualmente preparado na indústria Bayer por um composto de cálcio (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) que reage com uma solução de aluminato de sódio. Hidratos de aluminato de cálcio também podem reagir com o TCA em condições presentes em uma refinaria Bayer, embora este método não seja usado especificamente para a preparação do TCA. Fora da indústria Bayer, o TCA geralmente é preparado pela reação hidrotermal de compostos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com compostos de alumínio (gibbsita) na ausência de cáustico (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

A preparação do TCA puro em unidades de filtração de licor Bayer é desejável otimizando o uso da cal. No entanto, uma série de fatores influenciam a preparação do TCA puro sob condições de relevância para a indústria Bayer, os quais são descritos a seguir:

- i) efeito da temperatura sobre relação TCA/CaCO₃;
- ii) isotermas de diagramas de fase (licor de aluminato de sódio com adição de CO₃²⁻) ou TCA/Ca(OH)₂.

Isotermas (licor de aluminato de sódio) são mostradas nas Figuras 2.11 e 2.12. Estes diagramas indicam que a estabilidade do TCA aumenta com a diminuição da temperatura de reação. A preparação do TCA é melhor conduzida em baixas temperaturas, em licor com baixa concentração de soda cáustica e alta concentração de alumina, e baixa concentração de CO₃²⁻. No entanto, a forma em que são adicionados os reagentes pode influenciar na pureza do TCA para reações conduzidas sob condições não termodinâmicas (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

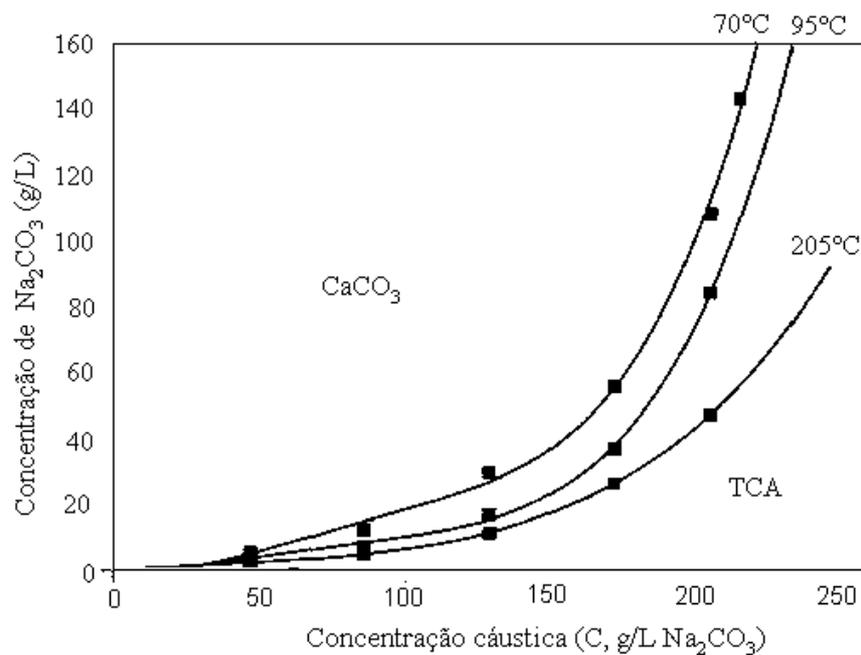


Figura 2.11 - Diagrama de fase de Na₂O-CaO-Al₂O₃-H₂O mostrando os campos de estabilidade TCA/CaCO₃ a diferentes temperaturas (ZAMBO e ORBAN-KELEMEN, 1976). Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996)

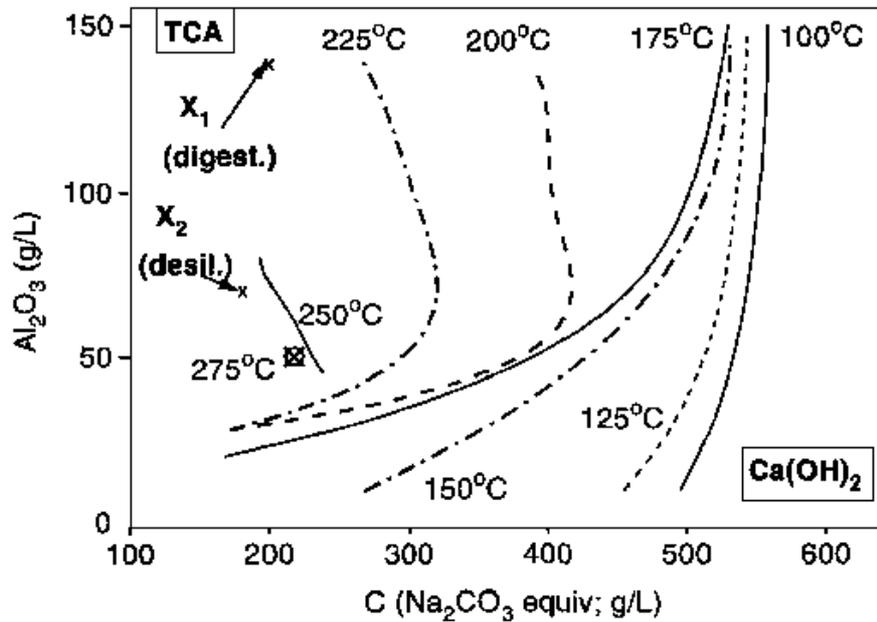


Figura 2.12 - Diagrama de fase de CaO-Na₂O-Al₂O₃-H₂O mostrando os campos de estabilidade TCA/Ca(OH)₂ a diferentes temperaturas (SCHULTZE-RHONOF, 1973).
 Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996).

Licor de Bayer contém diferentes concentrações de impurezas inorgânicas (Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaCl). Se o licor Bayer é usado na preparação do TCA, estas impurezas podem alterar a distribuição do produto, desde que obtidas em soluções de aluminato de sódio puro. Cálculos termodinâmicos realizados por Damidot e Glasser (1992), em soluções com baixas concentrações de Al e NaOH (A = 0,1 g/L, C < 13 g/L), indicaram na formação do TCA a presença de monossulphoaluminato, etringita ou gesso com aumento da concentração de SO₄²⁻ em temperaturas entre 50 e 85°C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Mesmo que o TCA seja formado apenas pelo cálcio durante a reação com o CaO, as impurezas presentes e dissolvidas no licor Bayer podem alterar as propriedades do TCA. Whittington et al. (1996) reporta que o CaO e a gibbsita reagem com NaOH/Na₂CO₃ formando um hidrato de aluminato de cálcio carbonato C_{4,1}A(CO₂)_{0,8}H_{1,6}, que posteriormente reage com o TCA. No entanto, o TCA preparado através do C_{4,1}A(CO₂)_{0,8}H_{1,6} tem morfologia e tamanho de distribuição de partículas diferente do TCA formado diretamente com CaO na ausência de Na₂CO₃ (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

2.3.2.3 - Decomposição do $C_4ACO_2H_{11}/C_4AH_{13}$

TCA é o hidrato de aluminato de cálcio termodinamicamente estável no sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$ na faixa de temperatura entre 20 e 215°C (CROWLEY, 1964; PEPPLER e WELLS, 1954) ou no sistema $Na_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O$ para temperaturas entre 100 e 225°C (Figura 11; SCHULTZE-RHONOF, 1973). Hidrato de aluminato de cálcio pode ser usado para preparar o TCA dentro destes intervalos de temperatura. Os dados apresentados na literatura não são muito precisos para muitas destas reações e sempre não dão razões para a ocorrência de reações. As transformações seguintes são apresentadas para demonstrar a matriz de possibilidades para o TCA (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Hidratos de aluminato de cálcio $C_4ACO_2H_{11}/C_4AH_{13}$ consistem em camadas de $Ca_2Al(OH)_6^+$ que podem incorporar vários ânions (CO_3^{2-} , OH). Estes compostos se formam prontamente quando $CaO/Ca(OH)_2$ são adicionados aos licores de aluminato de sódio em temperaturas baixas, mas se decompõem em TCA quando a temperatura da reação ultrapassa 50°C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Xu (1991), durante estudo da reação do CaO em uma solução de aluminato de sódio ($A = 2,1$ g/L A1203; $C = 3,6$ g / L), informou que inicialmente o $Ca(OH)_2$ formado reage mal ao cristal C_3AH_{8-12} e TCA a 25 °C ou cristalino de TCA a 50°C. No entanto, desde que a dúvida quanto à existência da C_3AH_{8-12} foi expressa (TURRIZIANI, 1964), e as grandes distâncias d de hidrato de aluminato de cálcio são semelhantes aos de $C_4ACO_2H_{11}$ (FISCHER e KUZEL, 1982), sugeriram-se formas de $C_4ACO_2H_{11}$ a 25 °C. Exame dos sólidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier poderia confirmar a identidade deste composto, desde que o espectro de $C_4ACO_2H_{11}$ tenha característica CO_3^{2-} (FISCHER e KUZEL, 1982). A taxa de transformação do $C_4ACO_2H_{11}$ a TCA foi encontrada como aumento da temperatura (XU, 1991).

$C_{4,1}A(CO_2)_{0,8}H_{11,6}$ foi preparado pela reação do CaO e gibbsita com uma solução de $NaOH$ ($C = 150$ g/L) contendo Na_2CO_3 (35 g/L) a 100°C (WHITTINGTON et al., 1996) e o produto posteriormente caracterizado por transformada de Fourier, varredura por RX (XRD), espectroscopia de infravermelho e análise térmica diferencial. Este composto reage prontamente em soluções de aluminato de sódio ao TCA, embora a

distribuição de tamanho de partícula do TCA e morfologia diferem dos TCA formado na ausência do adicionado Na_2CO_3 (WHITTINGTON et al., 1996). $\text{C}_4\text{ACO}_2\text{H}_{11}$ também foi identificado durante a caustização de soluções de aluminato de sódio (SOBOL et al., 1984), a reação subsequente ao processo de TCA de acordo com a Eq. (2.8). Perotta e Williams (1995) relatam estruturas semelhantes a C_4AH_{13} , formado pela reação entre CaO ou Ca(OH)_2 e licor Bayer, possivelmente incorporando ânions de oxalato ou carbonato, reage a TCA a temperaturas superiores a 60°C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

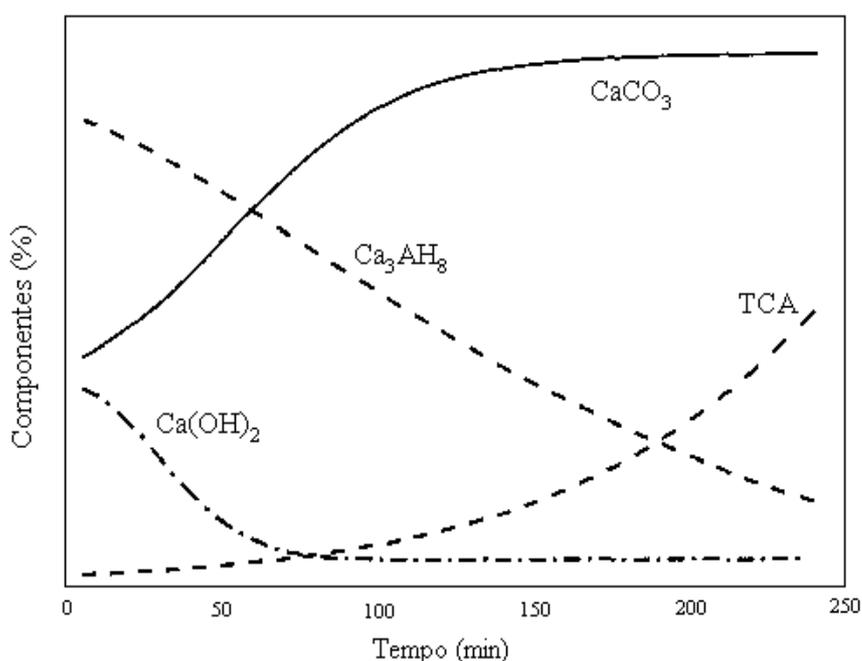


Figura 2.13 - Distribuição do cálcio contendo produtos de causticização do licor Bayer a 95°C , com Ca(OH)_2 . O hidrato de aluminato tricálcico C_3AH_8 pode ser incorretamente atribuído por Young. Fonte: WHITTINGTON e CARDILE (1996).



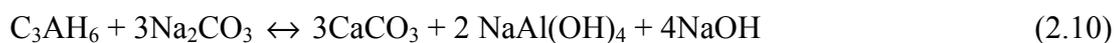
Por outro lado, Young (1982), informa que a caustização de licores de aluminato de sódio prossegue pela reação inicial do Ca(OH)_2 em hidrato de aluminato de cálcio $\text{C}_3\text{AH}_{8-12}$ e CaCO_3 . O aluminato de cálcio hidrata, posteriormente reagindo com o TCA (Figura 2.13). No entanto, desde a improvável existência de $\text{C}_3\text{AH}_{8-12}$, o produto formando nestas condições é provavelmente o hidrato de carbonato de aluminato de cálcio mencionado anteriormente, $\text{C}_4\text{ACO}_2\text{H}_{11}$.

2.3.2.4 - Decomposição de outros aluminatos de cálcio

O hidrato de aluminato de cálcio C_2AH_8 é estruturalmente análogo à série $C_4ACO_2H_{11}/C_4AH_{13}$, mas com $Al(OH)_4^-$ substituindo o OH^- presente no C_4AH_{13} intercalares. A hidratação do aluminato de cálcio $CaO \cdot Al_2O_3$ a $30^\circ C$ resulta na formação de C_2AH_8 e amorfo $Al(OH)_3$, posteriormente reagindo a TCA (RETTEL et al., 1985). Em temperaturas acima de $55^\circ C$, a formação de TCA ocorre simultaneamente com C_2AH_8 e $Al(OH)_3$ (RETTEL et al., 1985). O hexagonal hidrata C_2AH_6 e C_4AH_{19} podem também reagir a TCA, a taxa de conversão, aumentando com o aumento da temperatura (FELDMAN e ROBERTA, 1966) (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

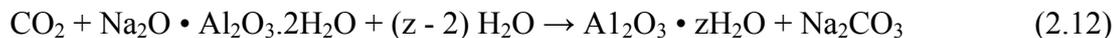
2.3.2.5 - Decomposição do TCA em cáustico

Análise dos diagramas de fase nas Fig. 2.11 e 2.12 mostra que o TCA é termodinamicamente estável em uma ampla faixa de temperaturas e composições de licor. Em condições de pré-desilicatação ($100^\circ C$, $C = 180$ g/L, $a/c = 0,4$ - ponto "X₂" na Figura 2.12) ou em digestão a baixa temperatura ($150^\circ C$, $C = 200$ g/L, $a/c = 0,7$ - ponto X₁) o composto TCA é termodinamicamente favorecido. No entanto, sob condições de digestão a alta temperatura ($250^\circ C$, ponto "X₁" na Figura 2.12), a extrapolação da isoterma a $250^\circ C$ sugere que o $Ca(OH)_2$ é termodinamicamente favorecido. Alekseev (1982) determinou a constante de equilíbrio e energia livre de decomposição de TCA (Eq. 2.9), em diferentes temperaturas ($25-95^\circ C$) e concentrações de soda cáustica, sendo que a completa decomposição do TCA é termodinamicamente prevista para temperaturas superiores a $225^\circ C$. No entanto, esses resultados indicam uma estabilidade no TCA inferior aos relatados por Zambo e Orban-Kelemen (1976) ou, por extrapolação, Schultze-Rhonof (1973) (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).



Estudos sobre as propriedades da superfície do TCA durante dissolução cáustica indicam uma maior carga negativa de superfície por estar presente em altas

concentrações de íons hidróxido. Estes resultados sugerem uma alta concentração de $Al(OH)_4^-$ presente na camada de superfície do TCA (SPIERINGS, 1977) e indica que a dissolução do TCA aumenta com o aumento da concentração de soda cáustica. Quando as reações de preparação do TCA são conduzidas em soluções contendo CO_3^{2-} , o TCA também permanece em equilíbrio com $CaCO_3$ (Fig. 2.12; Eq. (2.8)). A 20°C e em 1,1 g/L de solução de TCA, carbonato de sódio reage rapidamente de acordo com as Eqs. (2.11) e (2.12) (BLENKINSOP et al., 1985). Ausência de hidróxidos de alumínio cristalino indica que o alumínio está presente na solução ou como um gel amorfo. Um caminho de reação semelhante a Eqs. (2.11) e (2.12) pode operar em soluções de aluminato de sódio (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).



2.3.2.6 – Caracterização do TCA Hydro-Alunorte

Foram analisadas as características do TCA das áreas de preparação, assim como do material que fica retido nos tecidos filtrantes e na parede dos filtros (Avelar, Ferreira e Angélica, 2008).

i) Amostra de TCA da refinaria

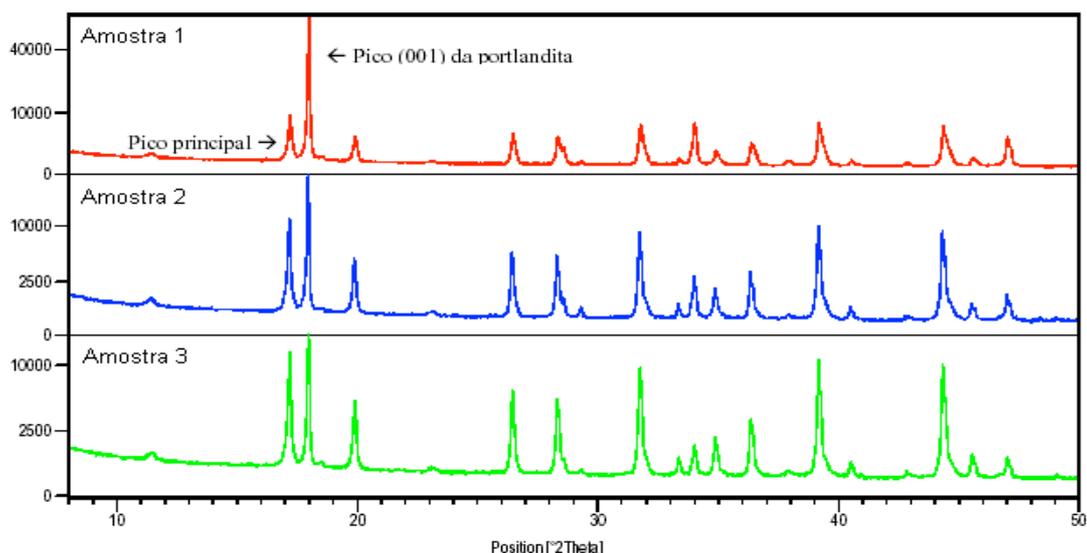


Figura 2.14 - Difratomogramas ilustrando a semelhança entre as três amostras.

Fonte: AVELAR et al. (2008).

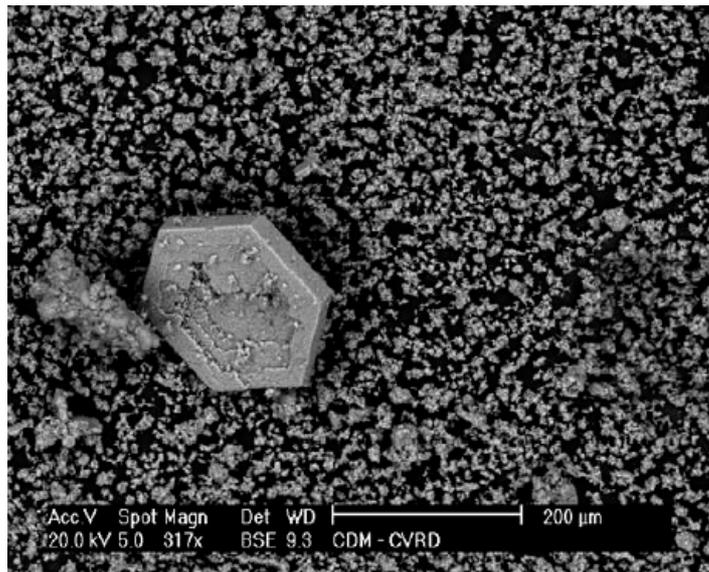


Figura 2.15 - Fotomicrografia ilustrando o aspecto geral da amostra do TCA.
 Fonte: AVELAR et al. (2008).

As duas fases principais, de boa cristalinidade (boa definição dos picos e altas contagens), são o TCA e a portlandita. O TCA cristaliza no sistema cúbico e a portlandita no sistema hexagonal. Aparentemente, está última deve estar relacionada aos cristais hexagonais euédricos.

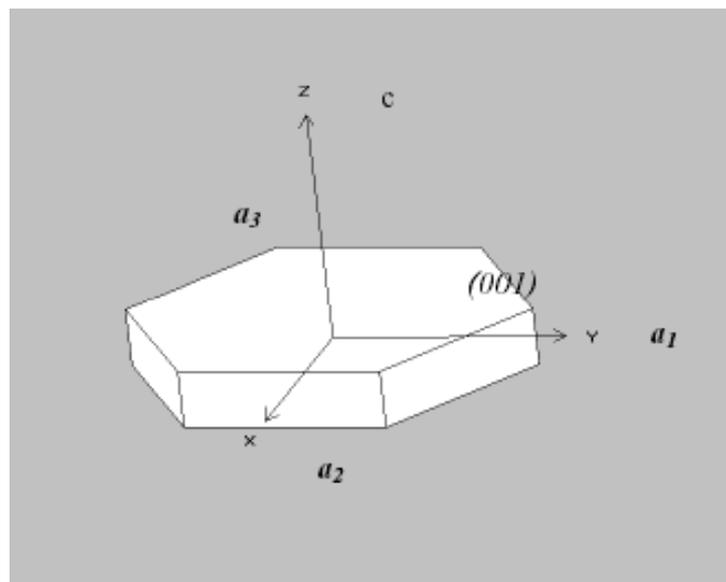


Figura 2.16 - Sistema hexagonal. Fonte: AVELAR et al. (2008).



Figura 2.17 - Microscopia eletrônica mostrando aglomerados e partículas hexagonais.
Fonte: AVELAR et al. (2008).

Alguns autores relatam finas forma cristalinas hexagonais ou romboédricas como subprodutos do TCA (WHITTINGTON et al., 1996), especialmente quando a reação ocorre na presença de Na_2CO_3 , hidróxido de Na, Na_2SO_4 ou alumínio precipitado da solução alcalina no processo Bayer (HABASHI, 1999). No estudo desenvolvido por CETEM/Hydro-Alunorte (FRANÇA et al., 2010), a amostra de TCA foi analisada sem lavagem, sendo que o Na e o Al observados no espectro de ED (Dispersão de Energia) (Fig. 2.17) são provavelmente devido ao licor restante cobrindo as partículas. As caracterizações da crosta no tecido filtrante estão ilustradas das Figura 2.19 a 2.23.

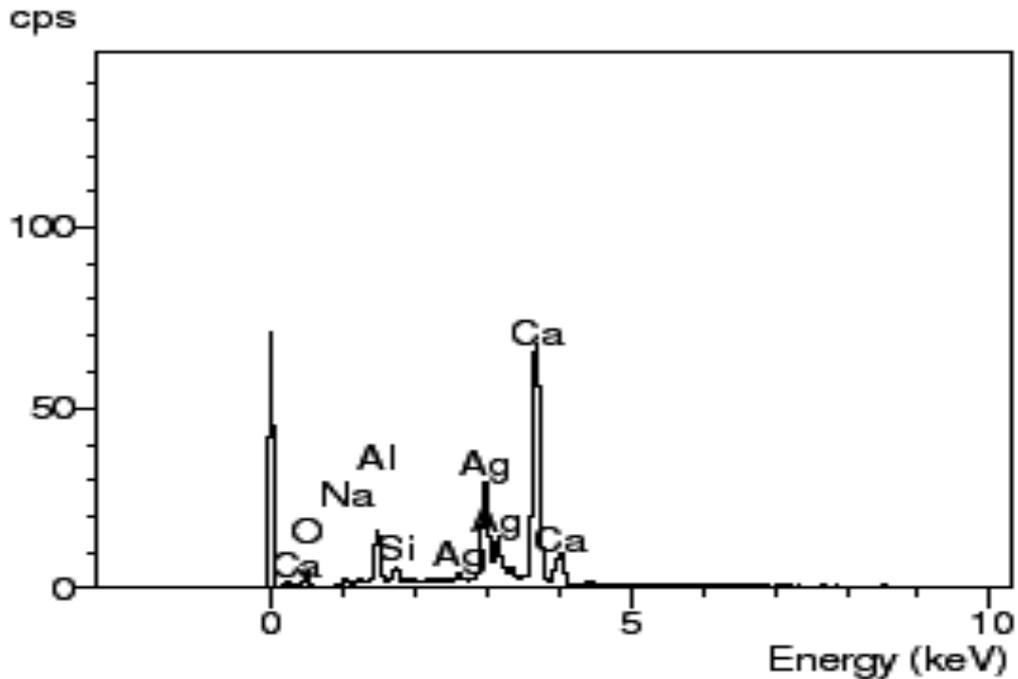


Figura 2.18 - Espectro de ED (Dispersão de Energia) para as partículas hexagonais com os elementos. Fonte: FRANÇA et al. (2010).

ii) Amostra de tecido filtrante usado

Amostra com associação de fases muito complexa e com muita superposição de picos. As fases principais identificadas são: TCA (T), sodalita (S), hematita (H), anatásio (A), portlandita (P) e goethita. Este último mineral, aparentemente é uma goethita sem ou com pouco Al na sua estrutura, além de outros não identificados. Outras fases em pequena quantidade são: gibbsita, rutilo e calcita, como mostra a (Fig. 2.18) (AVELAR et al., 2008).

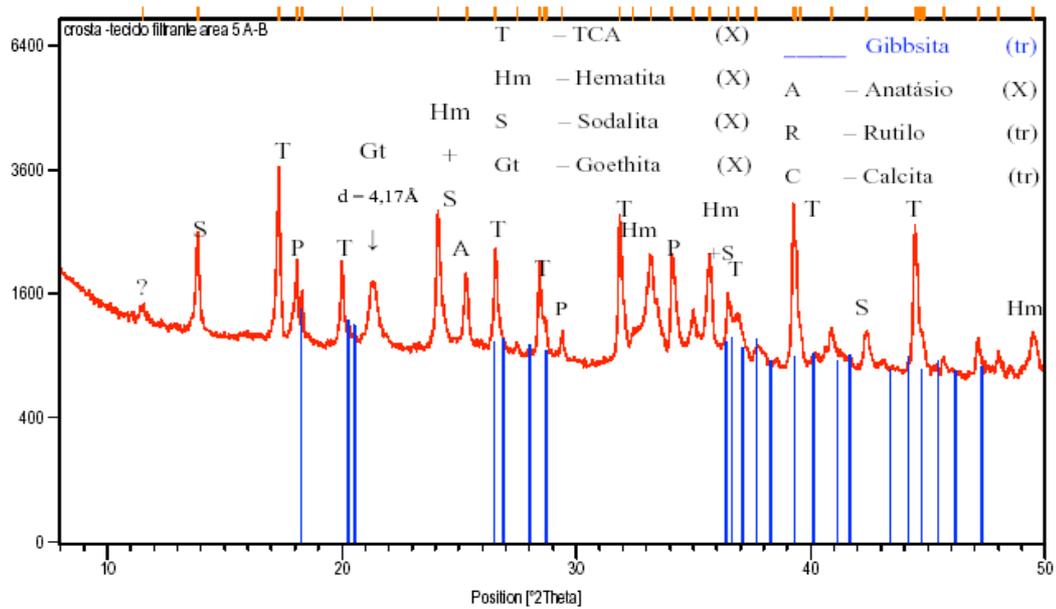


Figura 2.19 - Difratoograma da amostra de crosta do tecido filtrante.
 Fonte: AVELAR et al. (2008).

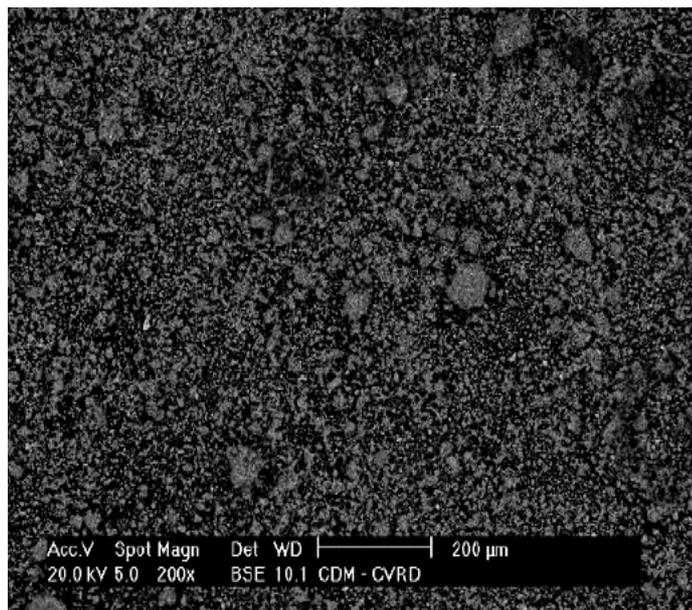


Figura 2.20 - Fotomicrografia ilustrando o aspecto geral da amostra da crosta do tecido.
 Fonte: AVELAR et al. (2008).

iii) Amostra da parede do filtro de pressão vertical

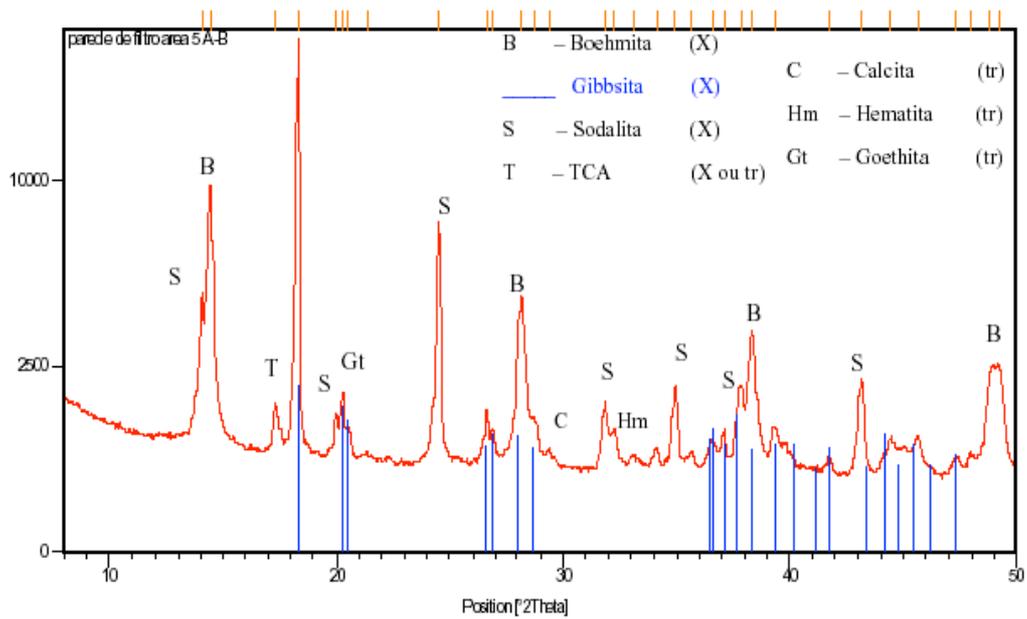


Figura 2.21 - Difratoograma da amostra da crosta da parede do filtro.
Fonte: AVELAR et al. (2008).

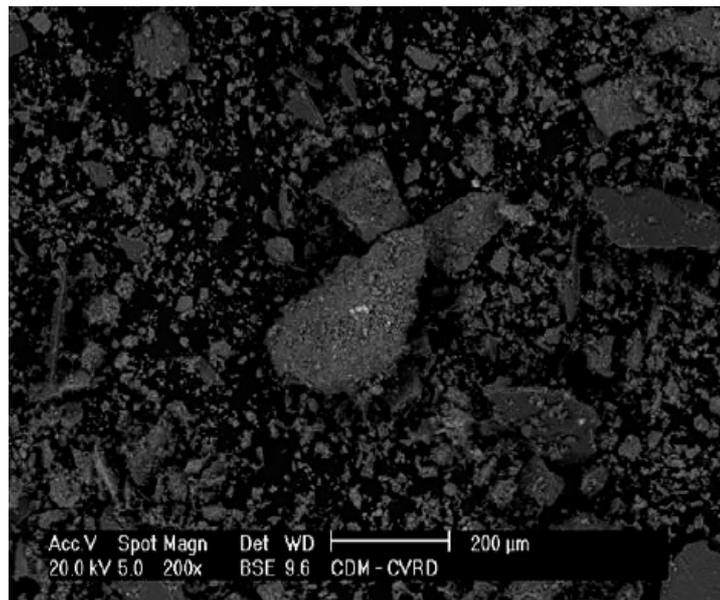


Figura 2.22 - Fotomicrografia ilustrando o aspecto geral da amostra da crosta da parede do filtro. Fonte: AVELAR et al. (2008).

iv) TCA preparado em laboratório

Considerando a análise morfológica, as Figuras 2.23 e 2.24 mostram os resultados obtidos por microscopia eletrônica do TCA produzido durante reação de 30 e 120 minutos, respectivamente. Os grãos de TCA são finos e homogêneos, e pode ser percebido que sua morfologia torna-se mais estruturada como o tempo. Em 30 minutos, os grãos ainda estão em formação, e pode-se observar um comportamento típico da fase de aglomeração de partículas. Após 120 minutos, a forma dos grãos é melhor definida e pode ser observada uma forma bi-piramidal ou octaédrica (Figura 2.23) (FRANÇA et al., 2010).

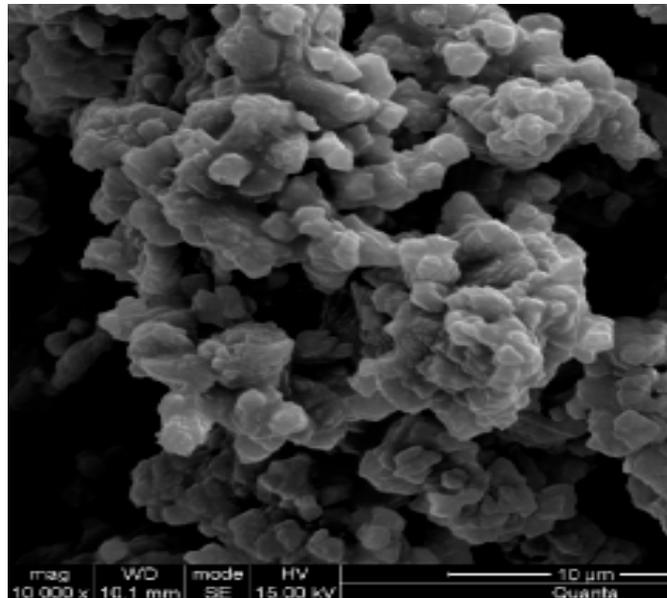


Figura 2.23 - Micrografia eletrônica do TCA (tempo de reação de 30 minutos).
Fonte: FRANÇA et al. (2010).

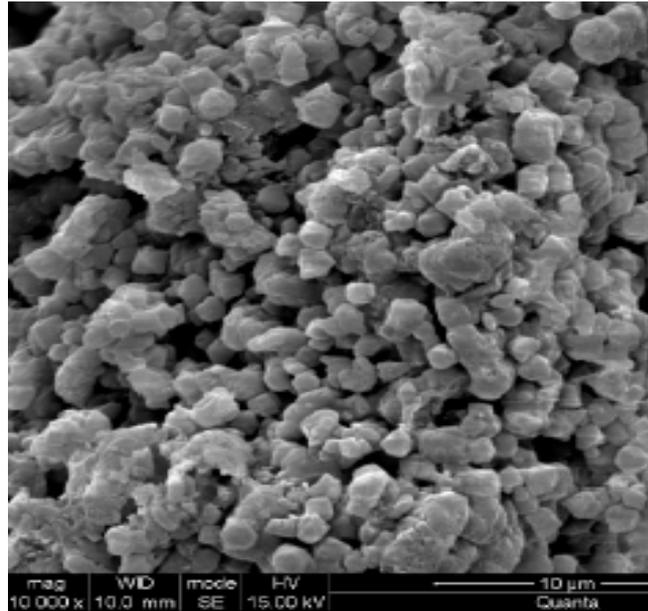


Figura 2.24 - Micrografia eletrônica do TCA (tempo 120 minutos).
 Fonte: FRANÇA et al. (2010).

Analisando o TCA por difração de raios-X (Fig. 2.25), obtido nos intervalos de preparação de 30 e 120 minutos, foi possível detectar a presença de portlandita e TCA (ou alguns subprodutos), que posteriormente reage para formar TCA, como relatado também por Whittington e Cardile (1996).

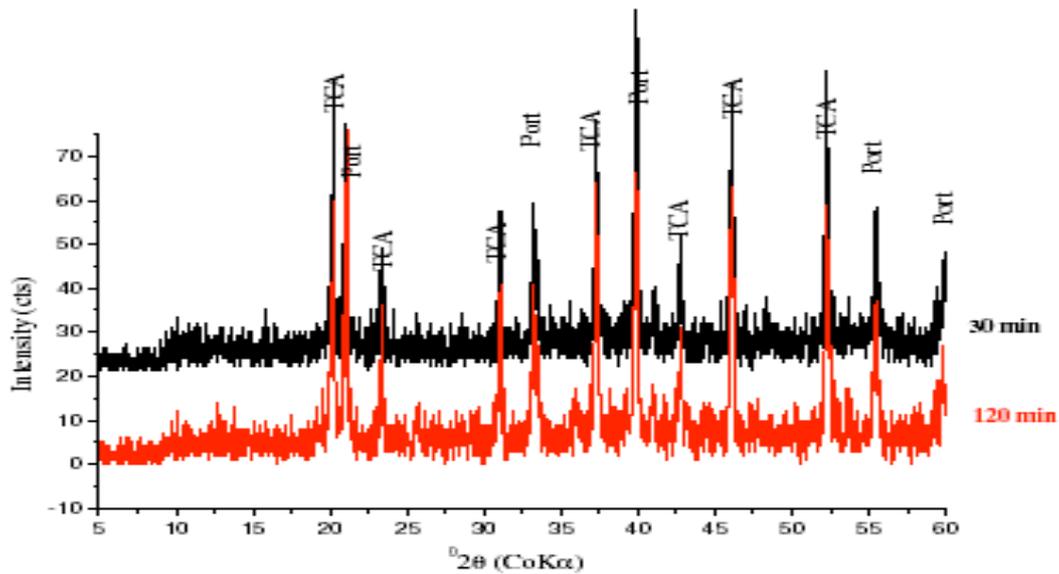


Figura 2.25 - Difração de raios-x da reação de formação do TCA (TCA - aluminato tricálcico; Port-Portlandita). Fonte: FRANÇA et al. (2010).

2.4 – ROTINAS DE LAVAGEM CÁUSTICA NOS FILTROS DE PRESSÃO VERTICAL E NOS TANQUES DO CIRCUITO DE DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE LAMA

No processo de lavagem cáustica, a solução aquecida é bombeada ao distribuidor de alimentação do filtro, passando por seu interior e saindo através de um coletor de filtrado. Durante a lavagem, o total de vazão da solução cáustica é de 400 m³/h, mas somente 160 m³/h passam através do aquecedor de soda para manter a temperatura em 85 °C, o restante é desviado e misturado com a corrente do aquecedor que alimenta o filtro. A solução é usada mais de uma vez. Quando a relação A/C aumenta para valores acima de 0,20, não deverá mais ser usada, devendo ser substituída. A etapa de rejuvenescimento tem a duração de três horas, sendo realizada a cada três ciclos. A Figura 2.26 resume o processo de lavagem cáustico em um filtro de pressão vertical (ALCAN, 1993).

Para limpeza de tanques decantadores e espessadores de lama com seus respectivos tanques de tranbordo, cujos volumes variam de 2.100 a 4.400m³, os critérios de preparação e substituição da solução é o mesmo utilizado no rejuvenescimento de tecidos dos filtros de pressão. Entretanto, o tempo de lavagem é de aproximadamente 21 dias, com a solução cáustica percorrendo extensos circuitos de tubulações, com vazão média de 240m³/h, condição que exige um controle mais eficiente da temperatura e concentração cáustica, devido aos grandes volumes movimentados e da necessidade de dissolução de grandes quantidades das crostas de lama que ficam depositados nas paredes laterais e fundo dos tanques. A Figura 2.27 representa o processo de lavagem desses tanques (HYDRO ALUNORTE, 2013).

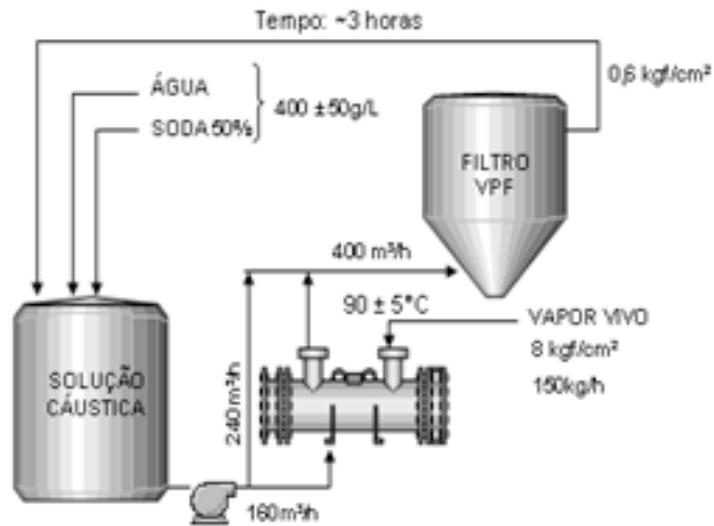


Figura 2.26 - Processo de lavagem cáustica em filtro de pressão vertical.

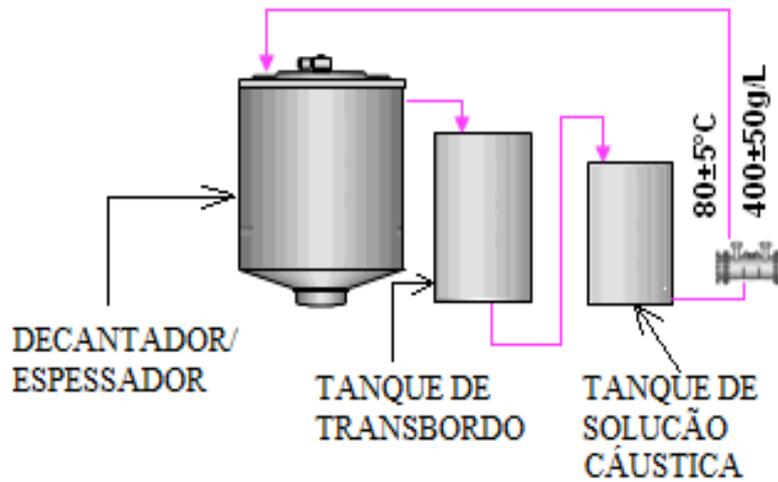


Figura 2.27 - Representação do processo de lavagem cáustica tanques decantores e espessadores de lama com seus respectivos tanques de transbordo.

2.5 – MODELO GRM – REGRESSÃO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O objetivo geral da regressão múltipla (o termo foi usado pela primeira vez por Pearson em 1908) é aprender sobre a relação entre as diversas variáveis independentes ou preditoras e uma variável dependente ou critério. O modelo linear geral (GRM) pode ser utilizado para analisar qualquer desenho ANOVA com variáveis preditoras categóricas, qualquer desenho ANCOVA, com variáveis preditoras tanto categóricas e contínuas, bem como qualquer desenho de regressão com previsão de variáveis contínuas. O modelo de regressão de superfície de resposta quadrática é um tipo híbrido de desenho com características de modelo de regressão polinomial e modelo de regressão fatorial fracionário. Modelos de regressão de superfície de resposta quadrática contêm todos os mesmos efeitos de modelos de regressão polinomial de grau 2 e, além disso, os efeitos de interação de duas vias de variáveis preditoras. A Eq. (2.13) é para um projeto de regressão de superfície de resposta quadrática para três variáveis preditoras contínuas (P, Q e R) (HILL et al., 2003) é:

$$y = b_0 + b_1P + b_2P^2 + b_3Q + b_4Q^2 + b_5R + b_6R^2 + b_7P*Q + b_8P*R + b_9Q*R \quad (2.13)$$

2.6 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO

Todo experimento envolve uma série de variáveis (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 sobre outra variável de interesse. 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 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).

O planejamento experimental é uma ferramenta poderosa para estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial 2^k (MONTGOMERY, 2004).

2.7 – FATORES QUE AFETAM A INCRUSTAÇÃO

Os parâmetros de operação que determinam a composição e velocidade de formação da crosta no processo Bayer são os seguintes: 1) composição da bauxita e do licor; 2) temperatura das correntes de licor e polpa; 3) modo de agitação nos tanques e velocidade do licor/polpa nas tubulações; 4) composição da água de resfriamento e da polpa de cal (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

2.7.1 – Composição da bauxita e do licor

Os problemas de processo relacionados com a formação de crosta seriam insignificantes se a gibbsita e a boehmita fossem atacadas por soda cáustica pura e, depois, a alumina trihidratada fosse precipitada. Entretanto, a situação real é bem diferente da ideal. Quantidades variáveis de sílica e matéria orgânica, dependendo da qualidade da bauxita e da composição do licor, vão se dissolver e precipitar. Ao se processar uma bauxita de sílica reativa elevada ($>1,5\%$), essa é prontamente dissolvida e reprecipitada na forma de sodalita Bayer. Por outro lado, ao se processar um minério com baixo teor de sílica reativa, essa se dissolve, mas não é facilmente precipitada no licor. Além disso, um licor de concentração de soda e relação A/C elevadas podem reter níveis mais elevados de SiO_2 em solução, do que um licor de concentração de soda e relação A/C mais baixas (Figura 2.28) . De modo análogo, bauxitas com teor mais elevados de carbonato de sódio orgânico vão resultar em concentrações mais altas de carbono e oxalato de sódio no licor. Concentrações elevadas, tanto de sílica quanto de oxalato, vão contribuir para aumentar a velocidade de encrustamento de tanques e

tubulações. Além disso, existe uma relação inversa de concentração de soda cáustica e solubilidade do oxalato nas soluções Bayer. Sabe-se, por outro lado, que a solubilidade do oxalato de sódio aumenta na presença de outras impurezas no licor, e isso dá origem à curva de concentração crítica de oxalato (Figura 2.29) (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

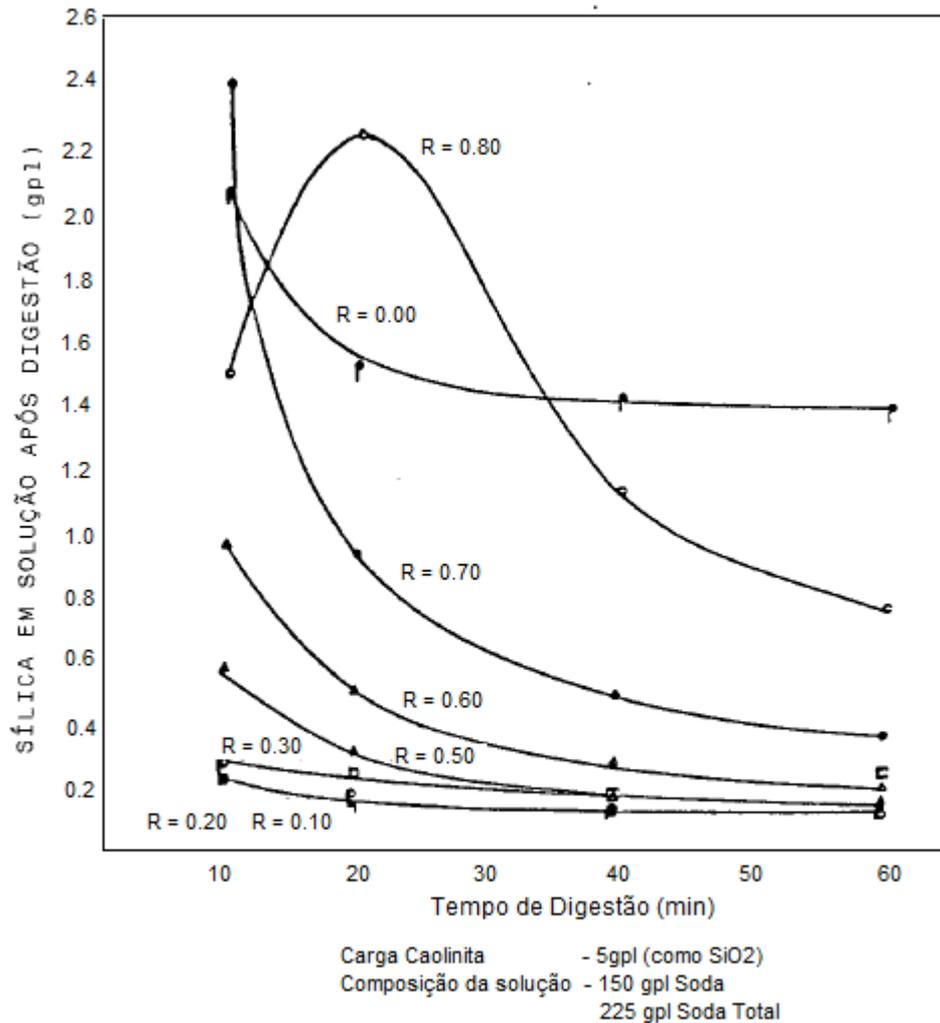


Figura 2.28 – Dessilicagem da solução de aluminato em diferentes relações alumina/soda. Fonte: KUMAR e CARNEIRO (1993).

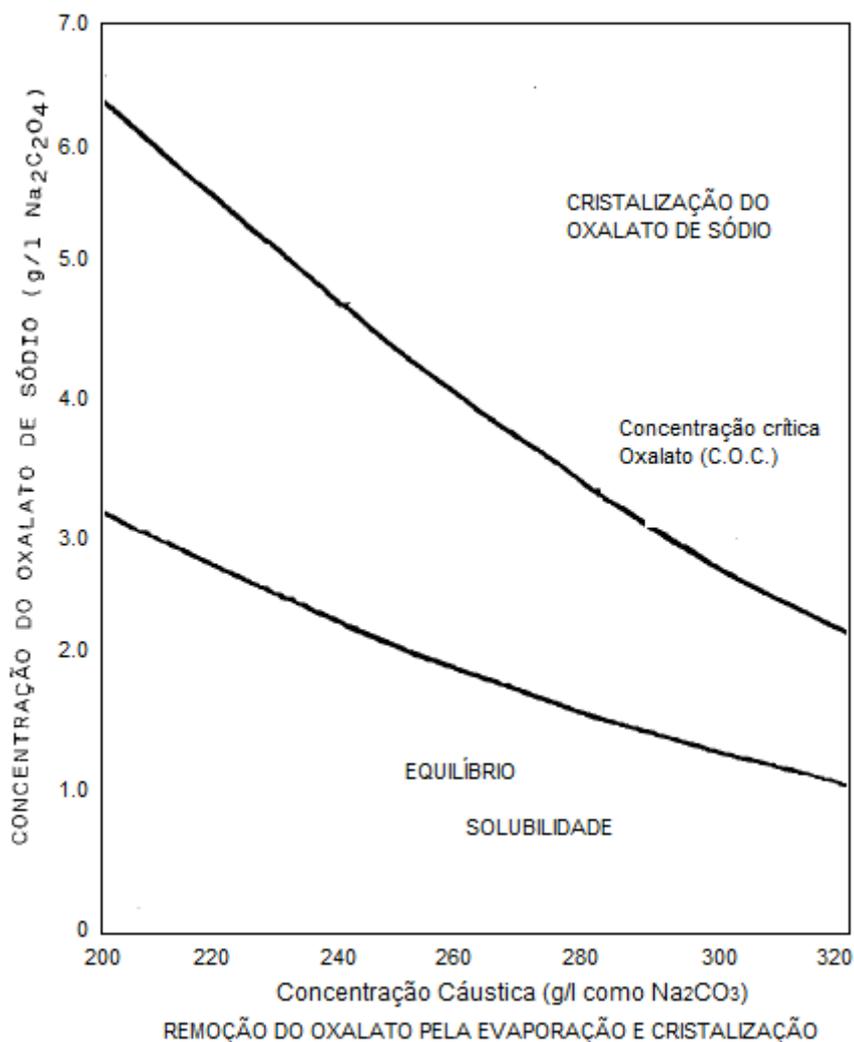


Figura 2.29 – Curva de concentração crítica de oxalato.
 Fonte: KUMAR e CARNEIRO (1993).

2.7.2 – Temperaturas das correntes de licor e polpa

A temperatura exerce influência marcante na precipitação da sílica, do hidrato e do oxalato. Como pode ser observado na Figura 2.30, a solubilidade da sílica decresce quando a temperatura aumenta. Por outro lado, as solubilidades do hidrato e do oxalato aumentam com o aumento da temperatura para um dado licor. Sendo a sodalita o principal componente das crostas, especialmente no caso das superfícies de transferência de calor, os fatores que determinam a sua formação têm que ser estudados mais detalhadamente. A velocidade relativa de dessilicação das diferentes soluções Bayer, pode ser calculada a partir das equações que descrevem a cinética das reações.

Num trocador de calor, onde a área superficial da crosta é relativamente constante, a Eq. (2.14) estabelecida por OKU (KUMAR e CARNEIRO, 1993) pode ser aplicada:

$$\frac{ds}{dt} = (S - S_{\alpha})^2 * \text{Exp}(26,376 - 14,44 * 10^{-3} * A \frac{10960}{T}) \quad (2.14)$$

em que:

$$S_{\alpha} = 1,58 \times 10^{-5} \times N \times A$$

N = concentração cáustica (g/L)

A = concentração de alumina (g/L)

T = temperatura (°K)

t = tempo (h)

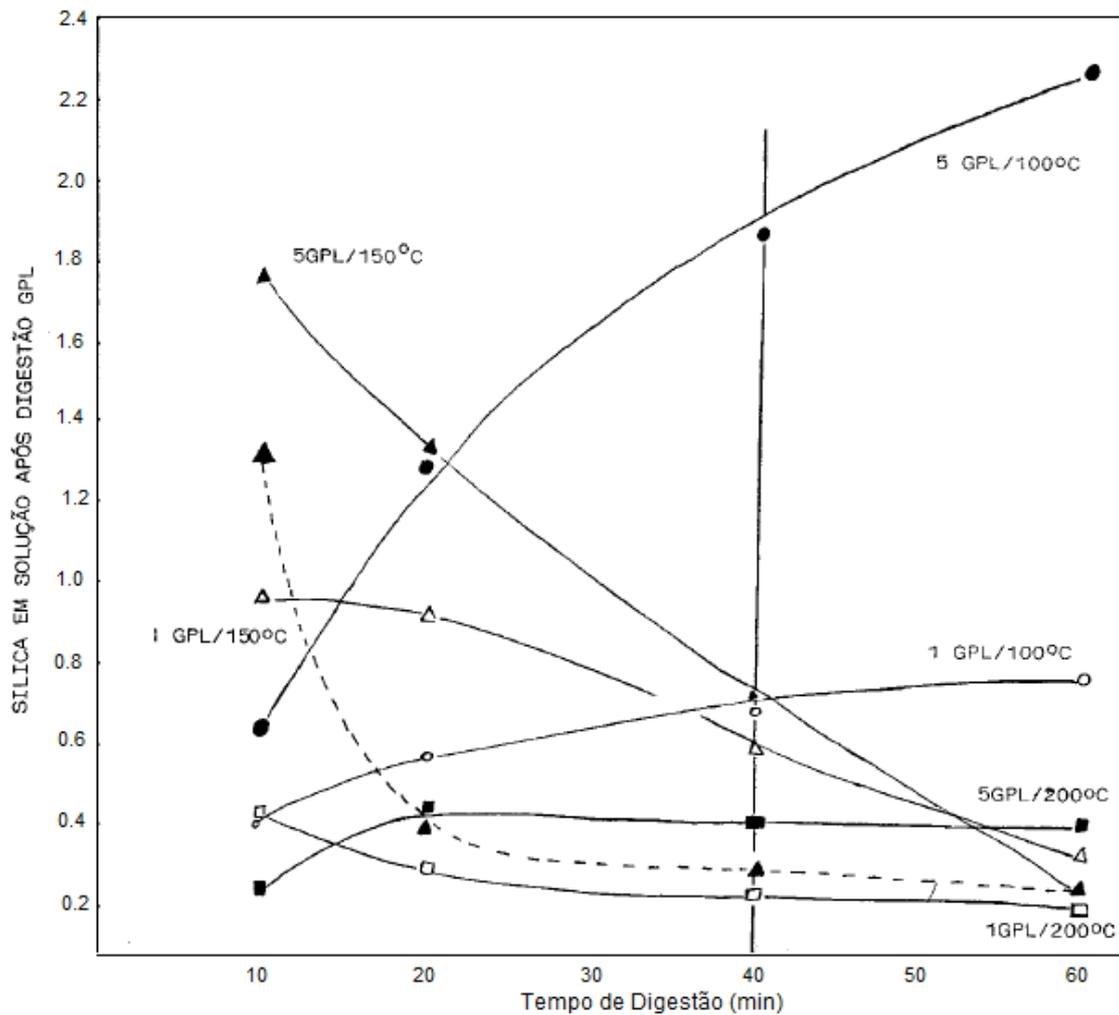


Figura 2.30 – Curva de solubilidade da sílica.
Fonte: KUMAR e CARNEIRO (1993).

Assim, uma redução de 0,1g/L numa concentração de sílica em um dado licor com 0,5g/L, levaria a uma redução de 50% na velocidade de formação da crosta, supondo-se uma concentração de equilíbrio da sílica em 0,2g/L. A Tabela 2.2 mostra as velocidades relativas de dessilicação de várias correntes de licor Bayer calculadas e as compara com valores observados na prática. Pela tabela, a velocidade de dessilicação na alimentação do evaporador em Kirkvine é 70 vezes superior à verificada no produto da evaporação. Isso se deve à temperatura mais elevada e à concentração mais baixa do licor no primeiro efeito. Esses dois parâmetros exercem uma influência muito mais forte do que a concentração de SiO₂, que atinge o seu máximo no último efeito. A configuração do evaporador, em corrente paralela, representa um fator determinante do encrostamento (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

Tabela 2.2 – Comparação dos cálculos da velocidade de encrostamento com dados observados em fábricas.

Fonte: KUMAR e CARNEIRO (1993).

Local (fábrica)	A (g/L)	N (g/L)	T °K	S (g/L)	S _α (g/L)	$-\frac{ds}{dt}$
Trocador VV						
Demba	65	192	428	0,70	0,19	2,1x10 ⁻¹
Kirkvine	56	190	430	0,55	0,17	1,5x10 ⁻¹
Ewarton	56	190	430	0,40	0,17	5,7x10 ⁻²
Evaporação (entrada)						
Kirkvine	56	175	394	0,55	0,17	1,6x10 ⁻²
Demba	65	192	330	0,70	0,19	1,1x10 ⁻⁴
Evaporação (produto)						
Kirkvine	75	230	344	0,72	0,27	2,8x10 ⁻⁴
Demba	204	600	391	1,82	1,93	negativo

2.7.3 – Processo de agitação nos tanques e velocidade nas tubulações de licor e polpa

A experiência demonstra que o encrostamento de precipitadores é afetado pelo modo de agitação. A agitação mecânica resulta em um crescimento mais lento e mais uniforme das crostas, em comparação com a agitação a ar. Nesse último caso, as crostas têm espessura crescente do topo para o fundo, em virtude da rotação maior do licor no topo. Precipitadores com tubo interno de agitação a ar apresentam velocidades de encrostamento 3 a 4 vezes mais elevadas do que as verificadas naqueles com tubo externo, em virtude da agitação mais branda observada nos primeiros. Após a conversão de 24 precipitadores de agitação interna para externa, verificou-se em Kirkvine um decréscimo anual de 142m³ na geração de crostas (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

As velocidades de polpa em tubulações são mantidas, geralmente, entre 1,0 e 1,5m/s, para evitar a decantação de sólidos em suspensão que formarão crostas com o passar do tempo. Para licor em trocadores de baixa temperatura (<163°C), estas velocidades são mantidas entre 1,4 e 1,8m/s para evitar a formação de núcleos de crostas que atuarão como semente, para evitar a deposição futura de crosta. Entretanto, para se evitar a erosão de tubos em trocadores operando entre 163 e 191°C, a velocidade do licor é limitada a 1,2m/s (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

2.7.4 – Composição das correntes de água de resfriamento e polpas de cal

A água de resfriamento é geralmente usada nos condensadores barométricos, nas gaxetas de bombas e nos resfriadores dos fornos de calcinação. As duas correntes de água quente, dos condensadores barométricos e dos resfriadores, são lançadas separadas em torres de resfriamento porque a primeira arrasta consigo gotículas de licor Bayer. Para o resfriamento de gaxetas, usa-se água industrial tratada, que contém quantidades mínimas de agentes endurecedores, como Ca(HCO₃)₂. Na eventualidade de falta de água para resfriamento, em qualquer corrente, emprega-se água industrial não tratada para completar o volume necessário. Isso resulta no encrostamento das torres de resfriamento e do sistema de gaxetas com calcita. Mesmo sem uso de água não tratada em adição à água de resfriamento, o condensado regenerativo contém íon cálcio, que é

destilado em preferência ao íon sódio, daí podendo resultar a formação de crosta de calcita nas torres de resfriamento e nas gaxetas. As tubulações de polpas de cal com licor Bayer encrostam-se com silicato de alumínio tricálcio (C_3AS) (KUMAR e CARNEIRO, 1993).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - TESTES EM LABORATÓRIO

3.1.1 - TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO TECIDO FILTRANTE DOS FILTROS DE PRESSÃO VERTICAL (VPF) – FILTRAÇÃO DE LAMA VERMELHA

Estes estudos tiveram por objetivo simular em laboratório diversas condições de lavagem cáustica para verificar o efeito sobre a variável relação alumina/caustico (relação A/C), assim como os efeitos isolados sobre as extrações de alumina e caustico no processo de rejuvenescimento de tecidos filtrantes.

3.1.1.1- Testes simulando a lavagem cáustica em chapa metálica aquecida

Foram estabelecidas onze condições de preparo, variando a concentração cáustica, a temperatura e o tempo de lavagem, como mostrado na Tabela 3.1 abaixo. Para minimizar o erro analítico, foram coletadas as amostras em triplicata. A Figura 3.1 mostra um filtro de pressão vertical aberto, com um conjunto de tecidos após uma campanha de 120 ciclos de filtração. A Fig. 3.2 mostra um conjunto de tecidos/bolsas descartado. A Fig. 3.3 é a amostra de tecido utilizado nos testes em laboratório, enquanto a Fig. 3.4 mostra o aparato utilizado.

A análise de influência foi realizada através de regressão de superfície de resposta.

Tabela 3.1 - Condições para os testes de lavagem cáustica.

Condição	NaOH (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	450	95	4,0
2	400	85	3,5
3	350	75	3,1
4	300	64	2,6
5	250	53	2,2
6	450	95	2,5
7	450	95	4,0
8	450	64	4,0
9	350	75	4,0
10	350	75	6,0
11	350	85	4,0



Figura 3.1 - Filtro de pressão vertical aberto, tendo à mostra um conjunto de tecidos após uma campanha de 120 ciclos de filtração.



Figura 3.2 - Conjunto de tecidos/bolsas descartados de um filtro de pressão vertical.

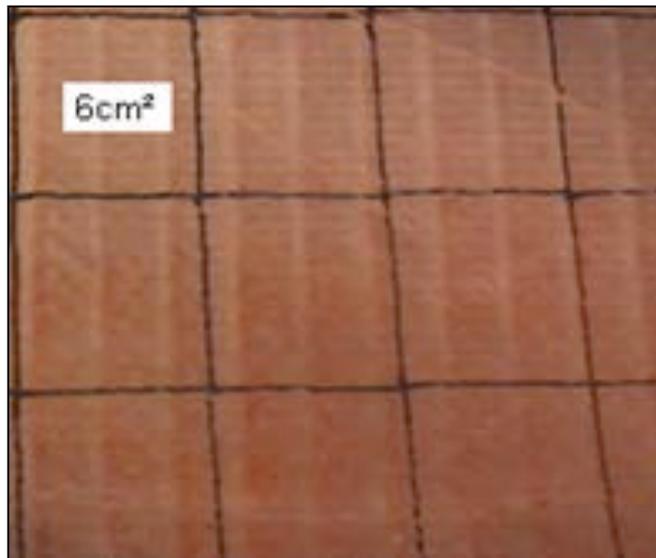


Figura 3.3 - Amostra de tecido utilizado nos testes em laboratório.

Para simular o processo de lavagem cáustica em laboratório foram utilizados pedaços de tecidos filtrantes retirados dos filtros de pressão vertical (10 cm²), adaptados em dispositivo que possibilitou a sua completa imersão na solução contida em um béquer de vidro (2000 mL), com a solução aquecida em chapa magnética e agitada por meio de barra. A temperatura foi monitorada com termômetro digital.

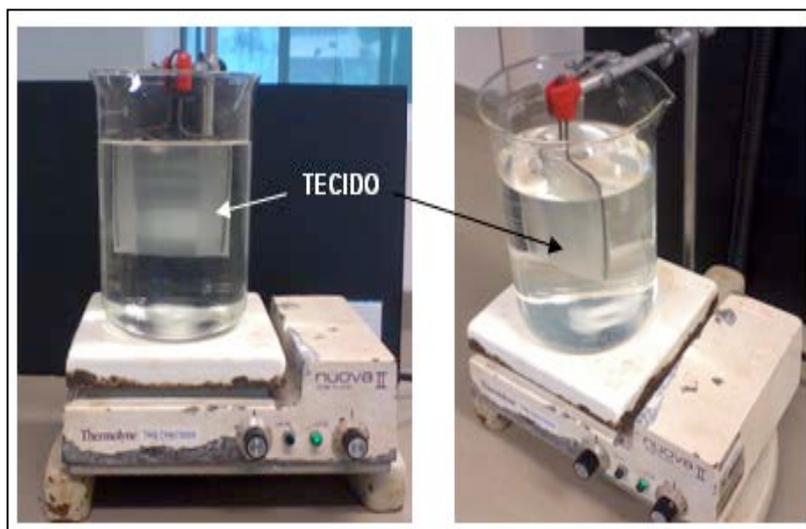


Figura 3.4 - Aparato (chapa magnética, béquer de vidro e haste com tecido) utilizado nos testes.

3.1.1.2- Testes simulando a lavagem cáustica em estufa giratória

Para simular o processo de lavagem cáustica foi utilizada estufa com dispositivo giratório (rotação única) e controle digital de temperatura. As soluções foram preparadas em laboratório utilizando soda a 50% (soda virgem). Os ensaios foram realizados em frascos plásticos de 300mL, hermeticamente fechados para evitar a necessidade de reposições devido a evaporação.

Para cada condição testada foi fixado um volume de 200mL de solução, onde foi imersa uma amostra de 6cm² de tecido usado. Com a variação do tempo, alíquotas de 10mL foram retiradas com seringas para análise no laboratório. Como o objetivo de minimizar erros analíticos, foi estabelecido um único equipamento para a realização das análises.

A Figura 3.5 mostra os frascos utilizados, a Fig. 3.6 a estufa com dispositivo giratório e a Tabela 3.2 as condições testadas.

Tabela 3.2 - Condições para os testes de lavagem cáustica.

Condição	Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	Tempo (h)
1	86,0	317,0	1,0/2,0/4,0
		365,0	1,0/2,0/4,0
		422,0	1,0/2,0/4,0
2	80,0	317,0	1,0/2,0/4,0
		365,0	1,0/2,0/4,0
		422,0	1,0/2,0/4,0
3	72,4	317,0	1,0/2,0/4,0
		365,0	1,0/2,0/4,0
		422,0	1,0/2,0/4,0
4	70,0	317,0	1,0/2,0/4,0
		365,0	1,0/2,0/4,0
		422,0	1,0/2,0/4,0
5	61,0	315,5	1,0/2,0/4,0
		363,3	1,0/2,0/4,0
		420,4	1,0/2,0/4,0



Figura 3.5 – Aparato (estufa, frascos plásticos e tecidos) utilizado nos testes.



Figura 3.6 - Estufa com dispositivo giratório.

3.1.2 - TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO CROSTA DE HIDRATO DO TANQUE DE RETORNO DAS LINHAS 1 E 2

Esse teste foi realizado por Dauton Silva (2011) na Hydro-Alunorte e teve por objetivo avaliar em laboratório a eficiência da limpeza cáustica em crosta de hidrato em diferentes condições de preparação. Os ensaios foram realizados em estufa com sistema giratório e controle digital de temperatura. As amostras de licor pobre foram oriundas do tanque de retorno das linhas 1 e 2, sendo que as soluções de licor sintético (água + soda cáustica) foram preparadas com soda virgem.

O hidróxido de sódio foi utilizado na proporção de 100g de crosta para um litro de solução. As análises das concentrações cáusticas foram realizadas no equipamento Metrohm, com a concentração dos sólidos em g/L sendo analisados de acordo com o procedimento padrão do Laboratório (SILVA, 2011).

Para evitar que amostras com diferentes granulometrias influenciassem no processo de solubilização, as crostas de hidrato foram primeiramente secadas e posteriormente britadas e peneiradas (peneira de 3/8”), sendo o retido utilizado nos ensaios. As Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 mostram as condições dos testes e a Fig. 3.7 as etapas do método empregado (SILVA, 2011).

Tabela 3.3 - Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com licor pobre.

Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	Tempo (h)
100	300	9/6/12
	350	9/6/12
	400	9/6/12
	450	9/6/12

Tabela 3.4 - Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com soda virgem e água.

Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	Tempo (h)
80	300	9/6/12
	350	9/6/12
	400	9/6/12
	450	9/6/12
	450	9/6/12

Tabela 3.5 - Condições para os testes de lavagem cáustica com soluções preparadas com soda virgem e licor pobre com concentração cáustica de 450g/L e relação A/C de 0,135.

Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	Tempo (h)
70	450	9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
80	450	9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
100	450	9/6/12
		9/6/12
		9/6/12
		9/6/12

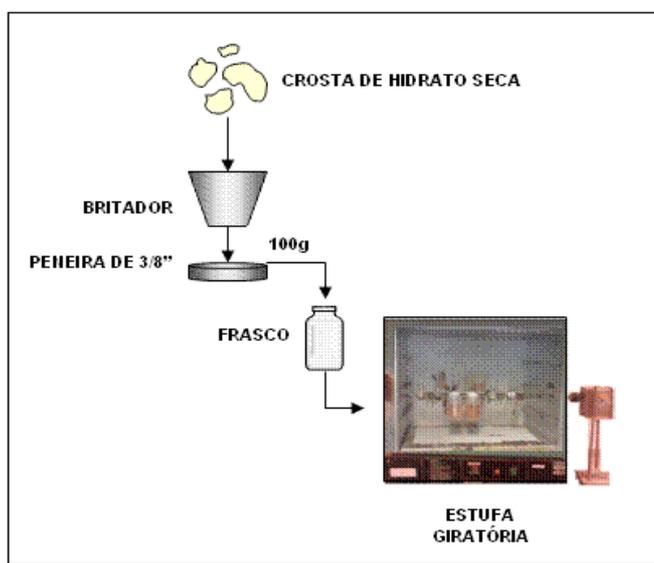


Figura 3.7 - Etapas do método de lavagem cáustica de crosta de hidrato em laboratório.
 Fonte: SILVA (2011)

3.1.3 - TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO CROSTA DE HIDRATO DE UM TANQUE ESPESSADOR DA PRECIPITAÇÃO

Testes realizados com crosta de hidrato do tanque espessador T-7A-16B como objetivos determinar o fator de consumo real de soda, assim como verificar o peso de influências das variáveis sobre a relação alumina/cáustico e taxa de dissolução. Considerando os dois tipos de soluções cáusticas que a rotina operacional utiliza, foram preparadas soluções com soda a 50% (soda virgem) e água e soda a 50% com licor pobre da planta. A Tabela 3.6 mostra a análise química da crosta hidrato.

Os testes para determinação do fator de consumo real de soda foram realizados nas condições de 80°C e concentração cáustica de 452,2g/L, próximas dos limites de especificação estabelecidos para rotina de 80±5°C e 400±50g/L respectivamente. Considerando que a rotina operacional estabelece um tempo de 15 horas para lavagem dos tanques espessadores de hidrato e de 12 horas para os tanques classificadores primários, os tempos estabelecidos para os ensaios em laboratório foram de 2h, 4h e 6h. A Tabela 3.7 mostra a análise química da solução. A Eq. 3.1 mostra a determinação estequiométrica do fator de consumo de soda (ALCAN, 1993).

Os estudos para identificação das influências na taxa de dissolução e na relação A/C estabeleceu os valores de mínimo e de máximo que ultrapassaram os limites de especificação estabelecidos para as variáveis concentração cáustica e temperatura. Para a solução de lavagem preparada com soda virgem e água os valores de máximo e de mínimo para a temperatura foi 90°C e 60°C respectivamente, enquanto que para a concentração cáustica os valores foram de 300g/L e 484g/L. Para a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre os valores de máximo e mínimo da concentração cáustica foi de 487,60g/L e 301,00g/L respectivamente, com os valores de temperatura máxima de 90°C e mínima de 60°C. Considerando que o tempo de duração da lavagem varia de acordo com a característica de cada tanque ou de cada etapa do processo, os tempos de máximo e mínimo estabelecidos para o experimento em laboratório foram de 6h e 1h respectivamente. A Tabela 3.8 mostra as condições estabelecidas para os experimentos.

Para evitar que amostras de diferentes massas e formas geométricas da crosta de hidrato pudessem influenciar nos resultados e no processo de lavagem, a amostra principal foi fracionada em várias amostras de formato cúbico com massa média de 10,5g. A Figura 3.8 mostra as amostras que foram utilizadas nos ensaios.

Para simular o processo de lavagem cáustica foi utilizado estufa com dispositivo giratório (rotação única) e controle digital de temperatura. Os ensaios foram realizados em frascos plásticos de 300mL hermeticamente fechados para evitar a necessidade de reposições devido a evaporação. Para cada condição testada foi fixado um volume de 100mL de solução, onde foi imersa a amostra de crosta de hidrato. Com o objetivo de minimizar erros analíticos, foi estabelecido um único equipamento para a realização das análises. A Figura 3.9 mostra o aparato utilizado para determinação do fator de consumo de soda, enquanto a Tabela 3.9 mostra as condições dos experimentos para identificação das influências sobre a relação concentração de alumina/concentração cáustica. A Figura 3.10 é um gráfico de superfície de resposta que mostra a interação entre as variáveis estudadas.

Tabela 3.6 - Análise química da crosta de hidrato do tanque espessador utilizada nos testes para determinação do consumo de soda e testes para identificação das influências no processo de dissolução.

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	ZnO	CaO	Ga ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
97,320	0,051	0,509	0,009	0,003	0,002	0,011	0,010	2,37	0,0009	0,009	0,001



Figura 3.8 - Amostras da crosta de hidrato do tanque espessador utilizadas nos testes para determinação do fator de consumo de soda e testes para identificação das influências no processo de dissolução.

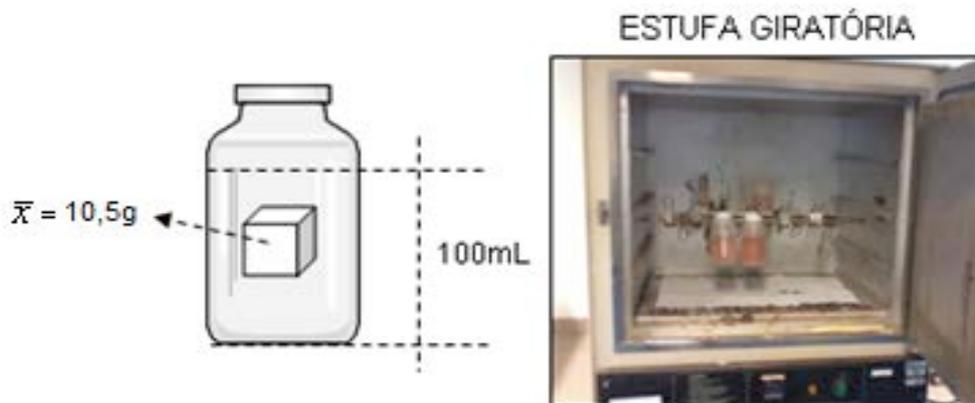


Figura 3.9 - Aparato utilizado nos testes para determinação do consumo de soda e testes para identificação das influências no processo de dissolução.

Tabela 3.7 - Análise química da solução de lavagem cáustica preparada em laboratório utilizada nos testes para determinação do fator de consumo.

Al_2O_3	NaOH	Relação	FC como	FC como	
(g/L)	(g/L)	A/C	Na_2CO_3	NaOH	g/100ml
			(g/L)	(g/L)	
95,0	452,2	0,210	353,47	266,77	26,68

$$\text{Fator de consumo de soda} = \frac{2NaOH}{(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) * (\%Al_2O_3)} \quad (3.1)$$

Tabela 3.8 - Condições dos experimentos para identificação das influências na relação alumina/cáustica e taxa de dissolução da crosta de hidrato utilizando solução de lavagem preparada com soda virgem e água.

Fatores	Níveis		
	-	Ponto médio	+
Concentração cáustica (g/L)	300,0	389,6	484,0
Temperatura (°C)	60,0	75,0	90,0
Tempo de lavagem (h)	1,0	3,5	6,0

Tabela 3.9 - Condições dos experimentos para identificação das influências na relação alumina/cáustica e taxa de dissolução da crosta de hidrato utilizando solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.

Fatores	Níveis		
	-	Ponto médio	+
Concentração cáustica (g/L)	301,0	395,2	487,0
Temperatura (°C)	60,0	75,0	90,0
Tempo de lavagem (h)	1,0	3,5	6,0

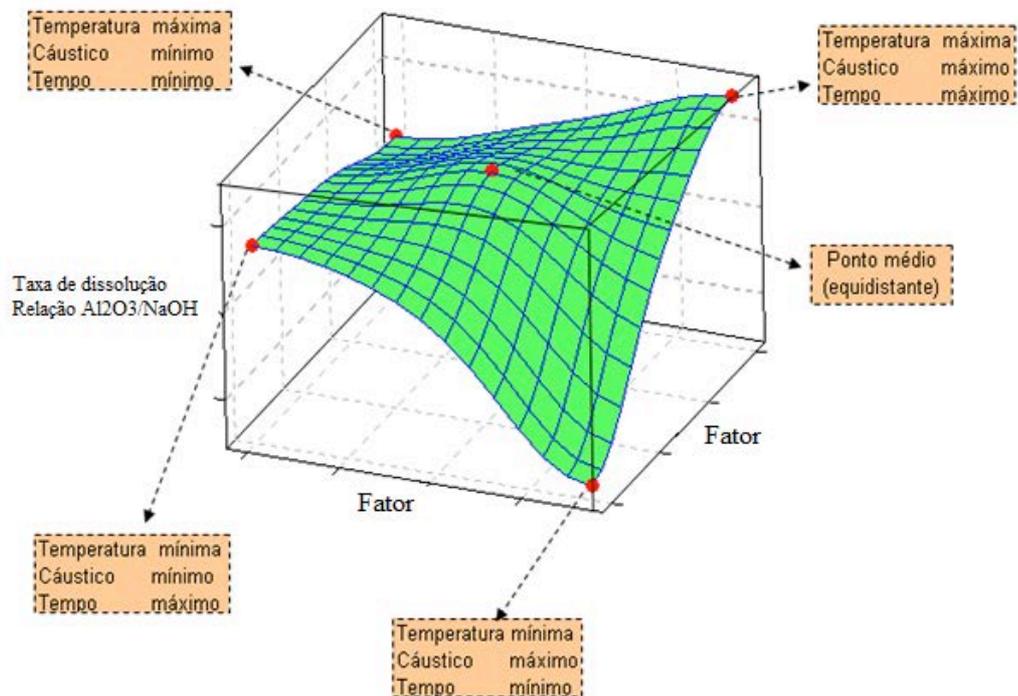


Figura 3.10 - Ilustração do gráfico de superfície de resposta que mostra em três dimensões as interações entre as variáveis (condições de máximo e mínimo) sobre a relação alumina/caustico e taxa de dissolução.

3.1.4 - TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA DE UMA AMOSTRA DE TELA METÁLICA INCRUSTADA DE LAMA DOS FILTROS DE PRESSÃO VERTICAL (VPF)

Este estudo teve por objetivo verificar a capacidade de a solução cáustica dissolver a crosta de lama presente nas telas metálicas dos filtros das linhas 1/2/3. São as mais antigas da refinaria e durante muitos anos foram submetidas a uma rotina (etapa de preparação para filtração) em que era utilizado o transbordo do tanque do primeiro estágio de lavagem de lama, um licor Bayer altamente incrustante devido a relação concentração alumina/concentração cáustica elevada e baixa temperatura. Inspeções realizadas nas telas metálicas que servem de suporte para os tecidos filtrantes mostraram elevado grau de incrustação dos interstícios, condição influente na elevação do perfil de pressão dos filtros. A rotina de lavagem cáustica das telas metálicas não conseguia

efetuar a limpeza completa, havendo suspeita de que a crosta presente tornou-se indissolúvel pela maior presença de sílica.

Antes da realização dos ensaios foi realizada a caracterização química da crosta de lama contida na tela metálica através de fluorescência de Raio X (XRF). O objetivo da caracterização foi para comparar com os valores da lama da descarga dos decantadores e da lama descartada dos filtros de lama.

Os testes em laboratório foram realizados em estufa giratória com controle digital de temperatura, com ensaios realizados em frascos plásticos de 300mL hermeticamente fechados para evitar a necessidade de reposições devido a evaporação. Para cada condição testada foi fixado um volume de 200mL de solução cáustica preparada em laboratório a uma concentração de 449,6g/L. A temperatura da solução foi controlada em 95°C com tempo total de lavagem de 15 horas. Para realização dos ensaios foram cortadas quatro amostras de uma tela metálica incrustada nas dimensões 6,5cm x 2,8cm. A Figura 3.11 é a sequência fotográfica que mostra um filtro de pressão vertical (VPF) fechado, aberto e uma tela metálica vestida com tecido filtrante içada. A Figura 3.12 é uma sequência de fotos de uma tela metálica sem incrustação e uma completamente incrustada com lama. A Figura 3.13 mostra o conjunto de quatro amostras de tela metálica incrustada com lama para testes de lavagem cáustica em laboratório, enquanto a Figura 3.14 mostra o aparato de laboratório utilizado nos testes.



Figura 3.11 - Sequência fotográfica mostrando um filtro VPF fechado e aberto, juntamente com uma tela metálica revestida com tecido filtrante içada para ser posicionada no filtro.

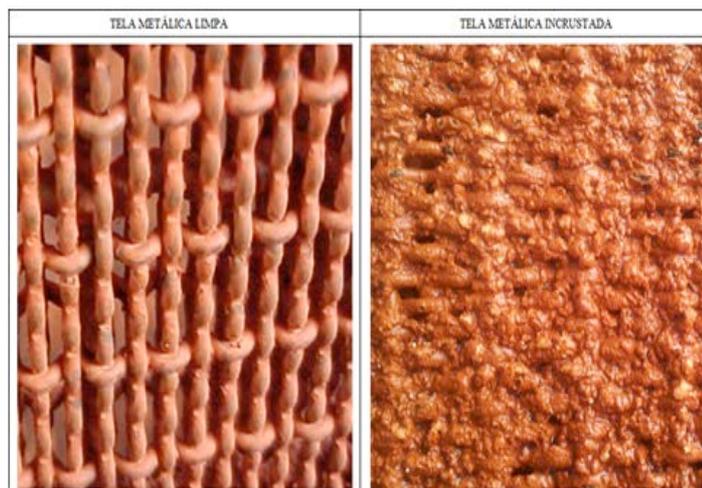


Figura 3.12 - Sequência fotográfica mostrando uma tela metálica em condição normal de operação e uma tela metálica quase totalmente obstruída pela presença de crosta.

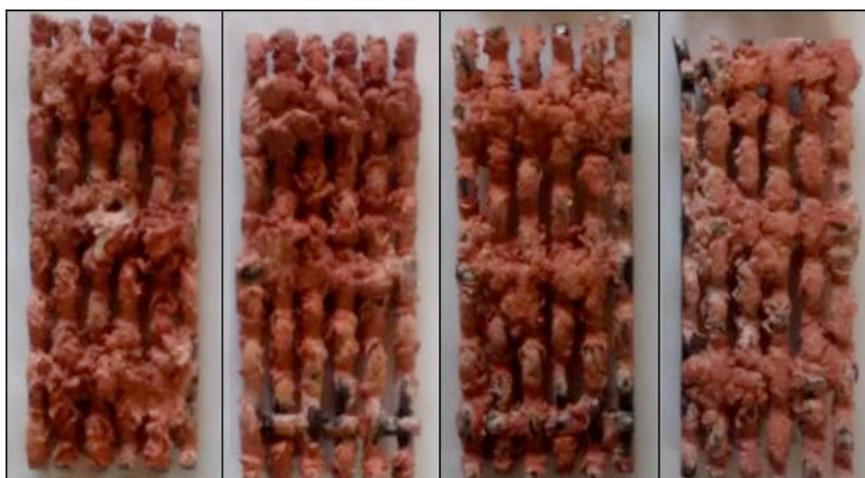


Figura 3.13 - Sequência fotográfica de quatro amostras de tela metálica com presença de crosta que foram utilizadas nos testes de lavagem cáustica.



Figura 3.14 - Aparato (estufa, frascos plásticos e tela metálica) utilizado nos testes.

3.2 - TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA EM ETAPAS DO PROCESSO DA REFINARIA

Para verificar a eficiência da lavagem cáustica a partir de um controle rigoroso da temperatura, foram realizados testes na refinaria coordenados por Gerson Silva e Humberto Júnior da Hydro-Alunorte, onde a rotina vigente estabelece que a solução seja preparada com soda virgem e água. Os testes foram realizados em filtro crosta de bomba, tanques decantadores e espessadores de lama e seus respectivos tanques de transbordo, e na limpeza de telas metálicas dos filtros de pressão vertical.

3.2.1 - FILTRO CROSTA DA BOMBA DE FUNDO DE UM TANQUE ESPESSADOR DE LAMA

O filtro crosta tem por finalidade proteger os mecanismos das bombas que ficam posicionadas na descarga dos tanques espessadores de lama. Com o passar do tempo o interior do conjunto filtro/tela metálica vão incrustando, e o excesso de incrustação pode reduzir a vazão de sucção da bomba, comprometendo a transferência da polpa de lama

para os demais estágios do circuito de lavagem. Para evitar que tal situação ocorra, existem rotinas de revezamento de bombas e lavagem cáustica dos filtros crosta. A rotina atual estabelece que a solução de limpeza seja preparada com soda virgem (50%) e água, com concentração cáustica de $400\pm 50\text{g/L}$, temperatura de $80\pm 5^\circ\text{C}$, vazão de $240\text{m}^3/\text{h}$ e relação A/C $< 0,200$. O tempo de limpeza dura dezessete horas. Não é exigido um controle da temperatura dentro das especificações, podendo decair para valores abaixo de 75°C . As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram as condições de incrustação da tela metálica, do interior e da tampa do filtro crosta.

O teste foi realizado no filtro crosta da bomba P-28C-3B, fundo de um espessador de lama, com a solução sendo preparada dentro dos padrões exigidos, com concentração de 483g/L , vazão da solução de $240\text{m}^3/\text{h}$, relação A/C inicial de 0,031, controle rigoroso da temperatura em 90°C e tempo de duração da lavagem em 3 horas e vinte minutos.



Figura 3.15 - Tela metálica do filtro crosta antes da lavagem cáustica.



Figura 3.16 - Interior da tampa do filtro crosta antes da lavagem cáustica.



Figura 3.17 - Interior do filtro crosta antes da lavagem cáustica.

3.2.2 – TANQUE ESPESSADOR (3º ESTÁGIO) DO CIRCUITO DE LAVAGEM DE LAMA E SEU TANQUE DE TRANSBORDO

A disponibilidade de tanques no processo de lavagem de lama é de fundamental importância econômica por minimizar as perdas de soda, e pela logística de manutenção do equilíbrio do volume total da planta. O tanque T-28D-6 é o 3º estágio de lavagem das linhas de produção 6 e 7, com 19,6m de altura e 19,5m de diâmetro e volume útil de

4.437m³. Esse espessador possui um tanque (T-28D-14) que recebe o seu transbordo, com altura de 11,30m, diâmetro de 12,50m e volume útil de 1.386m³. Com o passar do tempo as paredes laterais, o fundo e a raspa desses grandes tanques vão incrustando, havendo necessidade periódica de limpeza. A rotina atual estabelece que a solução de limpeza seja preparada com soda virgem (50%) e água, com concentração cáustica de 400±50g/L, temperatura de 80±5°C, vazão de 240m³/h e relação A/C <0,200. O tempo de limpeza dura vinte e um dias. O tempo de limpeza dos tanques do circuito de decantação e lavagem de lama dura aproximadamente 35 dias, subdividido da seguinte forma: 21 dias de limpeza cáustica, ± 7 dias para montagem de andaimes, ± 7 dias para limpeza mecânica. Por percorrer extensos circuitos de tubulações e devido aos grandes volumes que são movimentados, tais condições exigem um controle mais eficiente da temperatura e concentração cáustica pela necessidade de dissolução de grandes quantidades de crosta. Não é exigido um controle da temperatura dentro das especificações, podendo decair para valores abaixo de 75°C. Após a lavagem é realizada inspeção interna. Caso ainda haja grandes quantidades de crosta presente, torna-se necessário a remoção mecânica através de marteleto. Por se tratar de grandes tanques e de grandes quantidades de crostas, torna-se necessário a montagem de andaimes para que a remoção seja realizada. Essas condições resultam em aumento do custo operacional da atividade de limpeza e no aumento da indisponibilidade do tanque para o processo.

O teste foi realizado com a solução concentrada em 480g/L, relação A/C inicial de 0,035, vazão de 240m³/h com a temperatura sendo controlada rigorosamente em 85°C. Além do rigoroso controle da temperatura, outro diferencial do teste em relação à rotina foi que o processo de lavagem só deveria ocorrer após a garantia de que a temperatura de todo o sistema estivesse em 85°C. O tempo de lavagem foi de quinze dias. Vale ressaltar a complexidade da tarefa devido aos grandes volumes movimentados. As Figuras 3.18 e 3.19 mostram respectivamente a representação do processo de lavagem cáustica dos tanques T-28D-6/T-28D-14 e o resumo dos tempos estabelecidos para a limpeza, enquanto as Figuras 3.20, 3.21 e 3.22 mostram as condições de incrustação da raspa, fundo e parede interna do tanque T-28D-6.

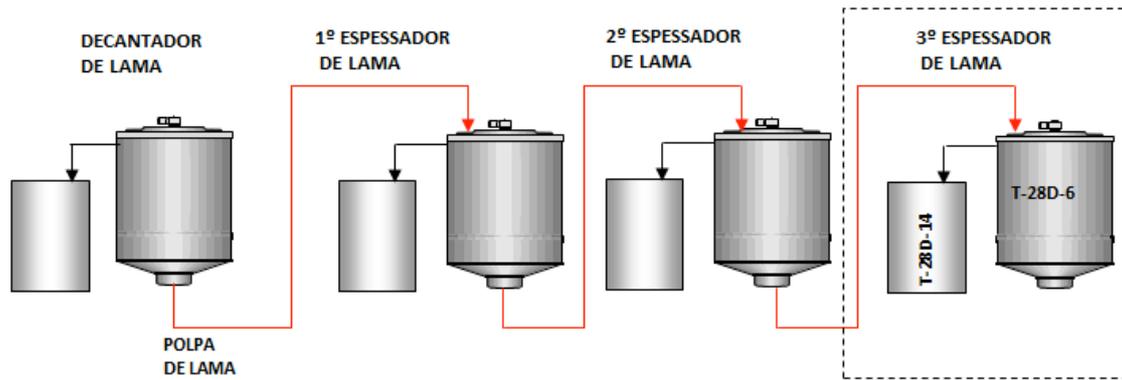


Figura 3.18 - Representação do circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28D-6 e T-28D-14.

PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NA ROTINA VIGENTE DE LIMPEZA
	<p>TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 21 DIAS</p> <p>TEMPO GASTO NA MONTAGEM DE ANDAIMES = +/- 7 DIAS</p> <p>TEMPO GASTO NA LIMPEZA MECÂNICA = +/- 7 DIAS</p> <p>TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = +/- 35 DIAS</p>

Figura 3.19 - Representação do resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28D-6 e T-28D-14.

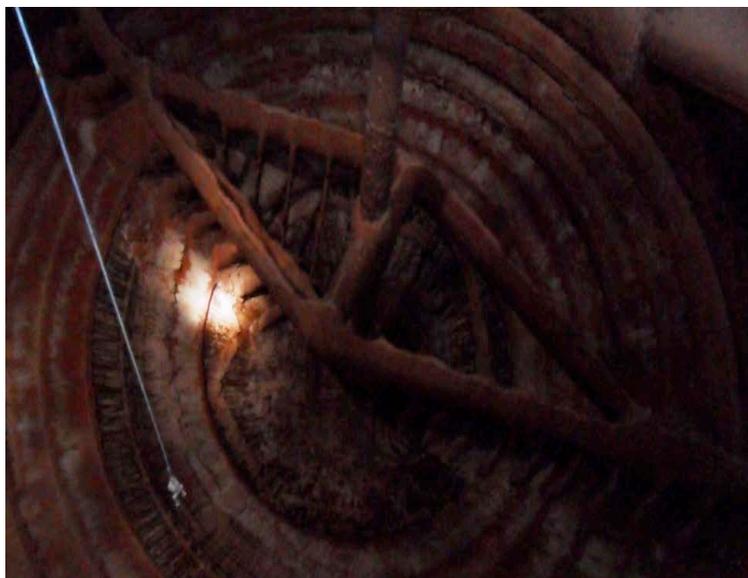


Figura 3.20 - Fotografia mostrando as condições de incrustação do fundo e raspas do tanque T-28D-6.

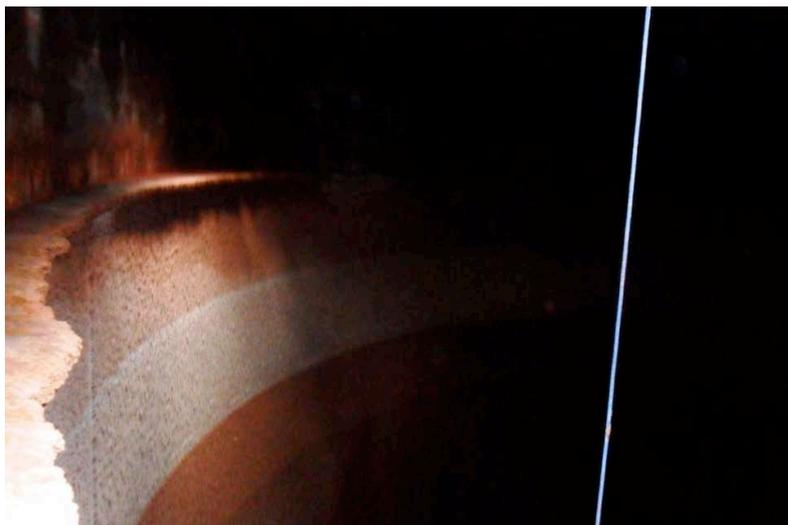


Figura 3.21 - Fotografia mostrando a espessura da incrustação na parede interior do T-28D-6 antes da lavagem cáustica.



Figura 3.22 – Fotografia da parede interior do tanque T-28D-12 (tanque de transbordo) mostrando a espessura da incrustação antes da lavagem cáustica.

3.2.3 – TANQUE ESPESSADOR (1º ESTÁGIO) DO CIRCUITO DE LAVAGEM DE LAMA E SEU TANQUE DE TRANSBORDO

O primeiro estágio do circuito de lavagem de lama é um tanque de transição por operar com temperatura abaixo de 80°C e relação A/C variando de 0,400 a 0,600. Tais condições de processo proporcionam intensa formação de crosta, mais do que nos

outros tanques do circuito. O licor Bayer que transborda desse tanque é considerado um rejeito de processo por sua elevada instabilidade e, conseqüentemente, a crosta gerada no seu interior é a que proporciona maior dificuldade de dissolução de toda a refinaria. Devido a essa condição, o processo de limpeza cáustica desse tanque requer um tempo maior. A disponibilidade de tanques no processo de lavagem de lama é de fundamental importância econômica por minimizar as perdas de soda, e pela logística de manutenção do equilíbrio do volume total da planta. O tanque T-28D-4 é o 1º estágio de lavagem das linhas de produção 6 e 7, com 19,6m de altura e 19,5m de diâmetro e volume útil de 4.437m³. Esse espessador possui um tanque (T-28D-12) que recebe o seu transbordo, com altura de 11,30m, diâmetro de 12,50m e volume útil de 1.386m³.

O teste foi realizado com a solução concentrada em 475g/L, relação A/C inicial de 0,025, vazão de 240m³/h com a temperatura sendo controlada rigorosamente em 85°C. Além do rigoroso controle da temperatura, outro diferencial do teste em relação à rotina foi que o processo de lavagem só deveria ocorrer após a garantia de que a temperatura de todo o sistema estivesse em 85°C. O tempo de lavagem foi de dezessete dias. Vale ressaltar a complexidade da tarefa devido aos grandes volumes movimentados. A Figura 3.23 representa a posição que os tanques ocupam no circuito de lavagem, enquanto as Figuras 3.25 e 3.26 mostram as condições de incrustação na porta de visita de acesso, na raspa, no fundo e borda superior do tanque T-28D-6. As Figuras 3.23 e 3.24 mostram respectivamente a representação do processo de lavagem cáustica dos tanques T-28D-4/T-28D-12 e o resumo dos tempos estabelecidos para a limpeza, juntamente com o gráfico do controle da temperatura durante os dezessete dias de lavagem cáustica. A Figura 3.27 mostra o resumo do processo de lavagem cáustica dos tanques e o gráfico do controle da temperatura da solução cáustica no período em que foi realizada a lavagem cáustica.

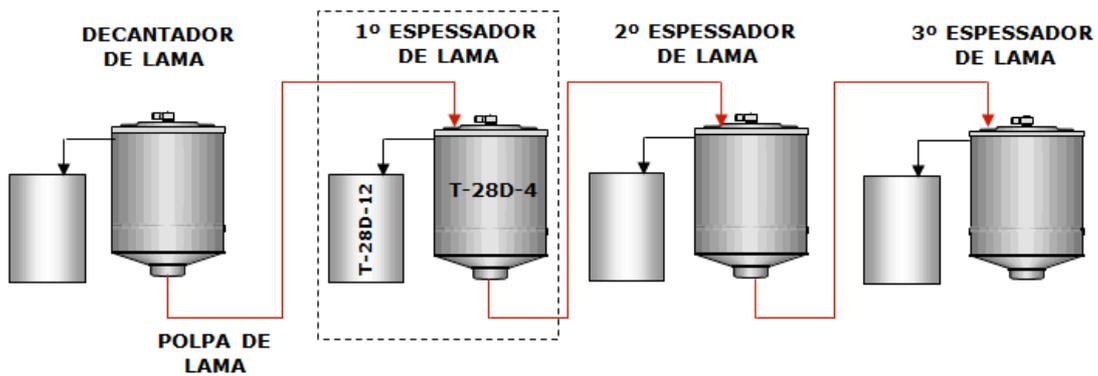


Figura 3.23 - Representação do circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28D-4 e T-28D-12.

PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NA ROTINA VIGENTE DE LIMPEZA
	<p>TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 21 DIAS</p> <p>TEMPO GASTO NA MONTAGEM DE ANDAIMES = +/- 7 DIAS</p> <p>TEMPO GASTO NA LIMPEZA MECÂNICA = +/- 7 DIAS</p> <p>TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = +/- 35 DIAS</p>

Figura 3.24 - Representação do resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28D-4 e T-28D-12.



Figura 3.25 - Fotografia da porta de visita do tanque T-28D-4, destacando a crosta formada na parede interna.

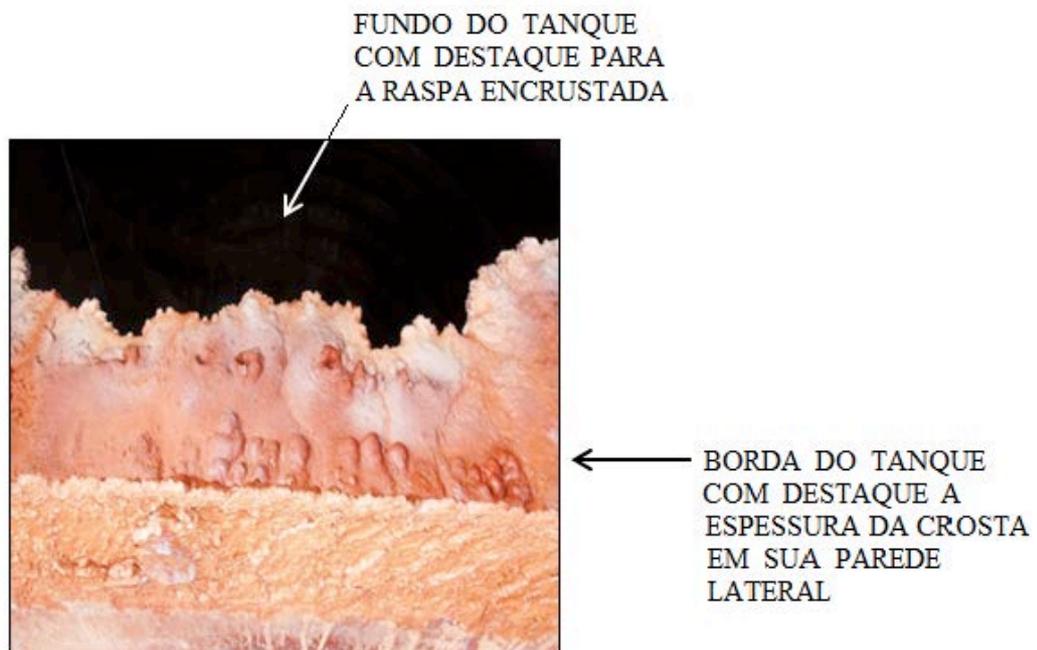


Figura 3.26 - Fotografia da formação de crosta no tanque T-28D-4, destacando o fundo, a raspa e a borda superior.

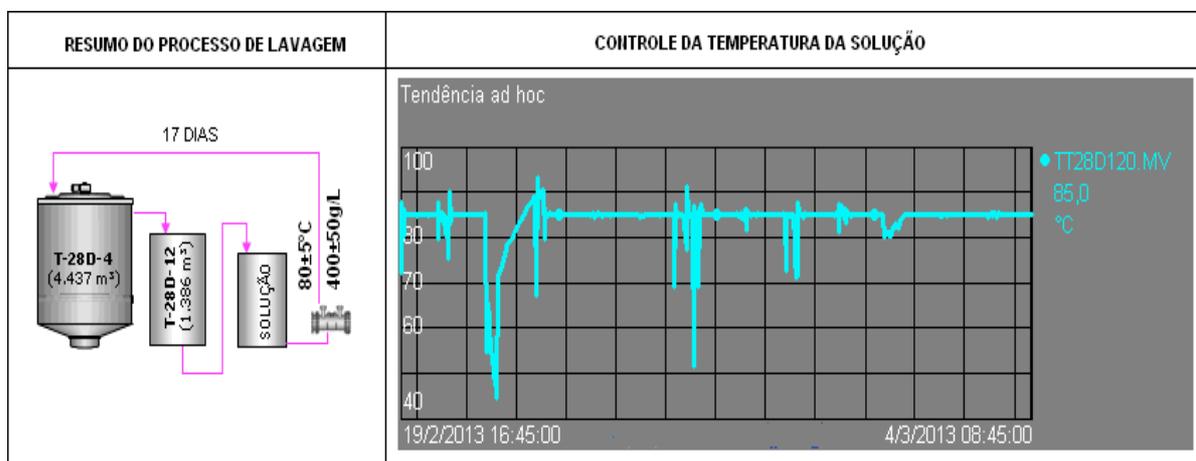


Figura 3.27 – Controle da temperatura da solução de lavagem cáustica dos tanques T-28D6 e T-28D-14.

3.2.4 – TANQUE DECANTADOR DO CIRCUITO DE LAVAGEM DE LAMA E SEU TANQUE DE TRANSBORDO

O resíduo de bauxita é espessado em estágios de decantação, sendo que a lama decantada é bombeada para os estágios de espessamento de lama. O objetivo destas operações de lavagem é remover o licor do resíduo de bauxita para minimizar os custos relacionados à perda de soda, aumentando a lucratividade do processo. Por esse motivo, os decantadores instalados na refinaria Hydro Alunorte a partir da Expansão de 2003 foram projetados para proporcionar elevadas taxas de adensamento de lama, com a concentração variando de 600 a 700g/L. A disponibilidade de tanques no processo de lavagem de lama é de fundamental importância econômica por minimizar as perdas de soda, e pela logística de manutenção do equilíbrio do volume total da planta. O tanque T-28C-1X é um dos decantadores de lama das linhas de produção 4 e 5, com volume útil de 2.100m³. Esse decantador possui um tanque (T-28C-9) que recebe o seu transbordo, com volume útil de 1.452m³.

O teste foi realizado com a solução concentrada em 465g/L, relação A/C inicial de 0,018, vazão de 240m³/h com a temperatura sendo controlada rigorosamente em 85°C. Além do rigoroso controle da temperatura, outro diferencial do teste em relação à rotina foi que o processo de lavagem só deveria ocorrer após a garantia de que a temperatura de todo o sistema estivesse em 85°C. O tempo de lavagem foi de quinze dias. Vale ressaltar a complexidade da tarefa devido aos grandes volumes movimentados. A Figura 3.28 representa a posição que os tanques ocupam no circuito de lavagem, enquanto a Figura 3.30 mostra a condição de incrustação na porta de visita de acesso. A Figura 3.29 é o resumo dos tempos estabelecidos para a limpeza.

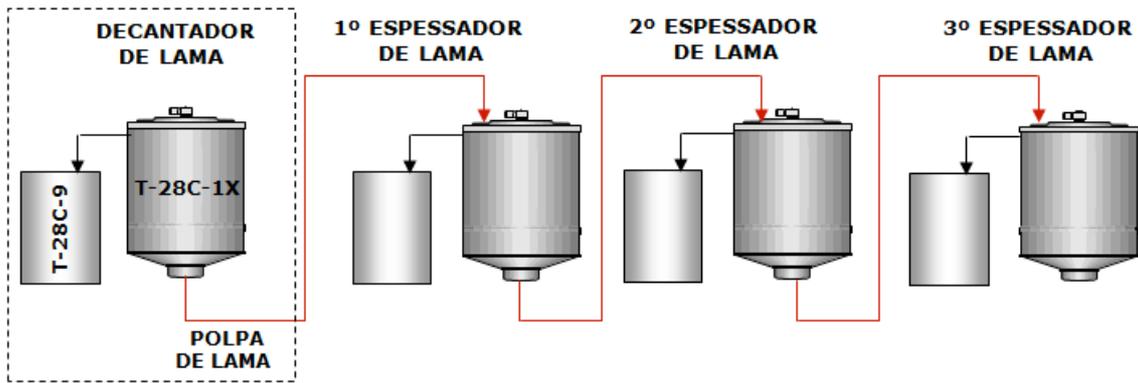


Figura 3.28 - Representação do circuito de decantação e lavagem de lama, com destaque para os tanques T-28C-1X e T-28C-9.

PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NA ROTINA VIGENTE DE LIMPEZA
	TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 21 DIAS TEMPO GASTO NA MONTAGEM DE ANDAIMES = +/- 7 DIAS TEMPO GASTO NA LIMPEZA MECÂNICA = +/- 7 DIAS TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = +/- 35 DIAS

Figura 3.29 - Representação do resumo dos tempos das atividades de limpeza dos tanques T-28C-1X e T-28C-9.



Figura 3.30 - Fotografia da porta de visita do tanque T-28C-1X, em destaque a espessura da crosta presente na parede.

3.2.5 – TESTE DE LIMPEZA DAS TELAS METÁLICAS DOS FILTROS VPFs (LINHAS 4 E 5) ATRAVÉS DE LAVAGEM CÁUSTICA E UTILIZANDO HIDROJATEAMENTO

Assim como os filtros VPFs das linhas de produção 1, 2 e 3 foram submetidos por um longo período ao licor Bayer do primeiro estágio de lavagem, os filtros das linhas 4 e 5 (Expansão de 2006) também o foram. A partir de junho de 2013 o perfil de resistência à filtração dos filtros VPFs dessas linhas elevou-se significativamente, tendo como uma das influências o elevado grau de incrustação das telas metálicas que servem de suporte para os tecidos filtrantes. A rotina vigente de limpeza cáustica das telas metálicas não estava conseguindo limpá-las satisfatoriamente pela impossibilidade de controlar a temperatura e a concentração cáustica dentro dos limites de especificação. Outro, porém, havia suspeita de dificuldade de dissolução devido a maior presença de sílica na crosta, como indicado na análise de XRF do material coletado das telas metálicas dos filtros das linhas 1, 2 e 3.

Em face da possibilidade de redução da produção por elevação de pressão dos filtros VPFs e diante dos altos custos que envolveriam a substituição por novos conjuntos de telas metálicas (preço aproximado de R\$250.000,00/conjunto), surgiu a opção de testar a limpeza de um conjunto de telas sem tecidos (21 telas), circulando por 18 horas uma solução cáustica controlando rigorosamente a temperatura na especificação $80\pm 5^{\circ}\text{C}$, com as telas posicionadas dentro de um filtro pressurizado. Após a lavagem, as crostas ainda presentes nos interstícios seriam removidas através de jateamento com água. A Figura 3.31 ilustra o procedimento adotado e a Figura 3.32 foto e desenho de um filtro VPF.

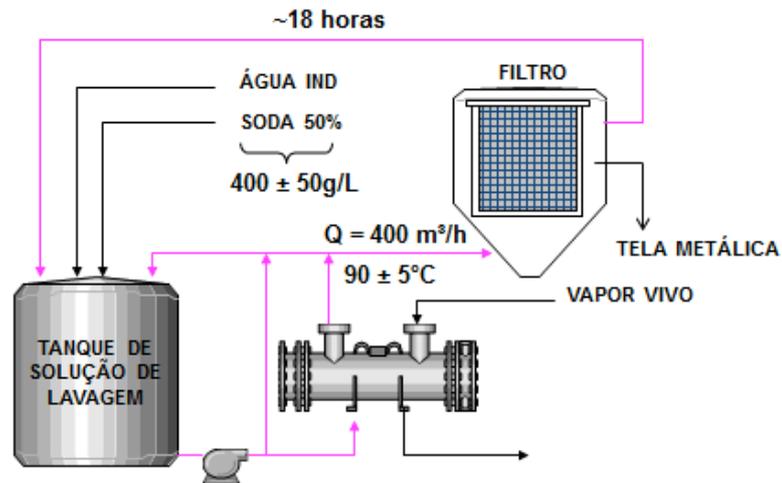


Figura 3.31 – Representação do processo de lavagem cáustica de telas metálicas em filtro VPF.

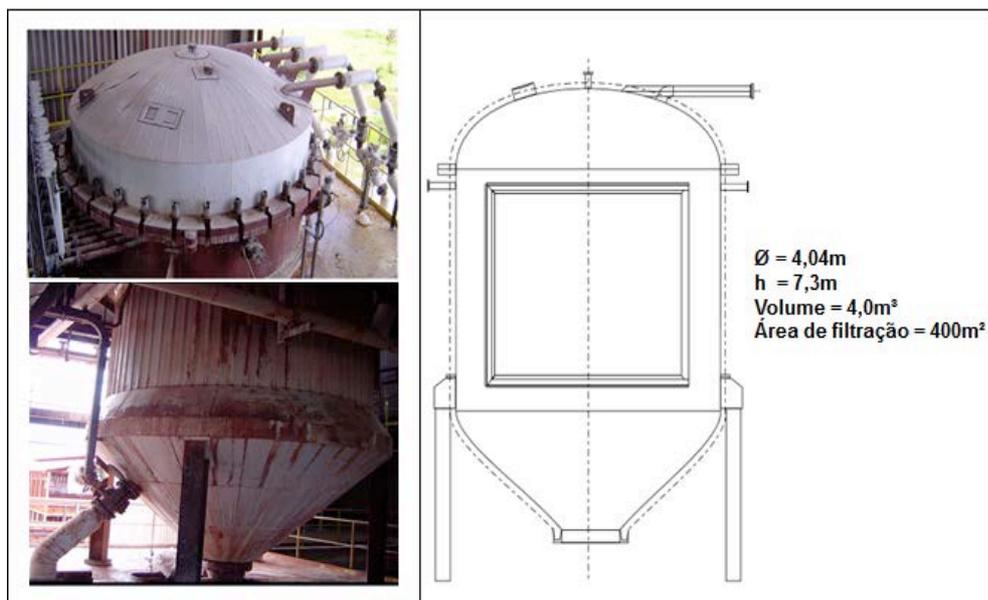


Figura 3.32 – Fotografia e desenho de um filtro de pressão vertical com suas medidas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – RESULTADOS DOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO TECIDO FILTRANTE DOS FILTROS DE PRESSÃO VERTICAL (VPF) – FILTRAÇÃO DE LAMA VERMELHA

4.1.1 - Testes simulando a lavagem em chapa metálica aquecida

Tabela 4.1 - Resultados de onze condições de lavagem cáustica testadas.

Condição	NaOH (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação A/C
1	450	95	4,0	0,179/0,183/0,172
2	400	85	3,5	0,185/0,170/0,190
3	350	75	3,1	0,193/0,178/0,192
4	300	64	2,6	0,214/0,193/0,174
5	250	53	2,2	0,215/0,205/0,181
6	450	95	2,5	0,179/0,183/0,172
7	450	95	4,0	0,129/0,128/0,129
8	450	64	4,0	0,043/0,065/0,087
9	350	75	4,0	0,202/0,242/0,184
10	350	75	6,0	0,211/0,204/0,232
11	350	85	4,0	0,135/0,117/0,148

Com um coeficiente de determinação ajustado de 88,08%, a Eq. (4.1) é a resultante do estudo:

$$y = 0,198 - 0,001A - 0,00001A^2 + 0,003B - 0,0003B^2 + 0,06C - 0,007C^2 + 0,0001AC + 0,00002BC - 0,0045AC \quad (4.1)$$

sendo,

A = NaOH

B = Temperatura

C = Tempo

A Figura 4.1 mostra o gráfico de pareto que classifica os efeitos sobre a extração de alumina em ordem de significância. As condições cujas barras ultrapassarem a linha vermelha têm efeitos significativos. A grande influência foi a associação entre as variáveis concentração cáustica e temperatura. As variáveis isoladas, assim como as demais associações entre variáveis, não exerceram influência significativa.

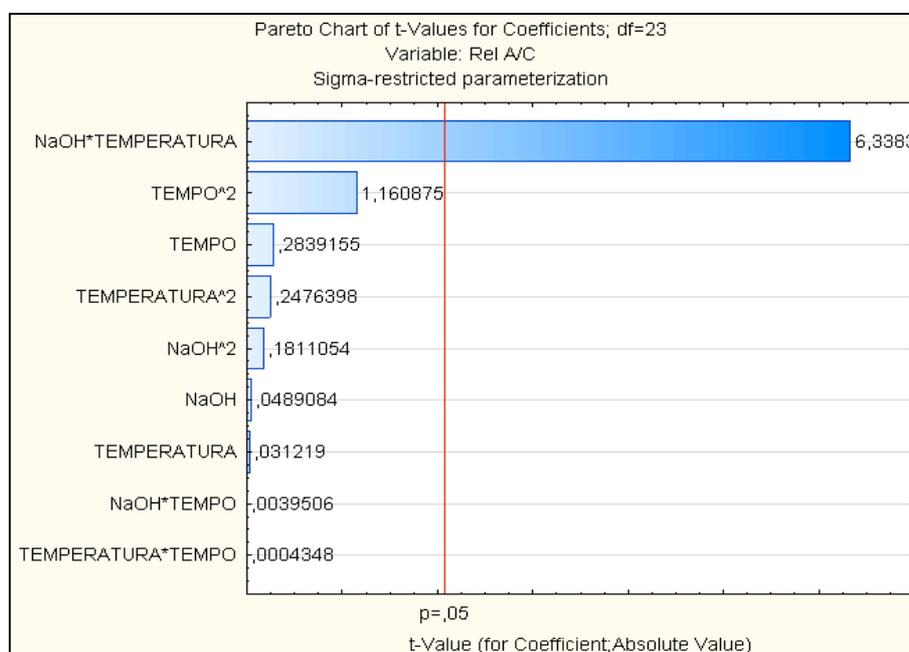


Figura 4.1 - Efeitos significativos na relação A/C.

Na Figura 4.2 o gráfico de superfície mostra que a região de máxima resposta (maior relação alumina/soda) foi alcançada com a temperatura acima de 80°C associada com a concentração cáustica acima de 350g/L. Entretanto, uma máxima resposta também pode ser observada no sentido inverso, em temperaturas abaixo de 70°C, associadas com concentrações cáusticas inferiores 340g/L. Isso acontece na reação entre leite de cal e licor Bayer a baixas temperaturas, formando o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973). Como a reação é exotérmica, esse composto reage com o hidróxido de sódio para formar TCA, consumindo o sódio do licor.

Na Figura 4.3 o gráfico de superfície mostra que a região de máxima resposta (maior relação alumina/soda) foi obtida com a concentração cáustica no intervalo cáustico de 300g/L a 480g/L, sem nenhuma associação com o tempo de lavagem. Na Figura 4.4 a região de máxima resposta foi obtida com a concentração cáustica no intervalo de temperatura entre 60°C e 100°C, sem nenhuma associação com o tempo de lavagem.

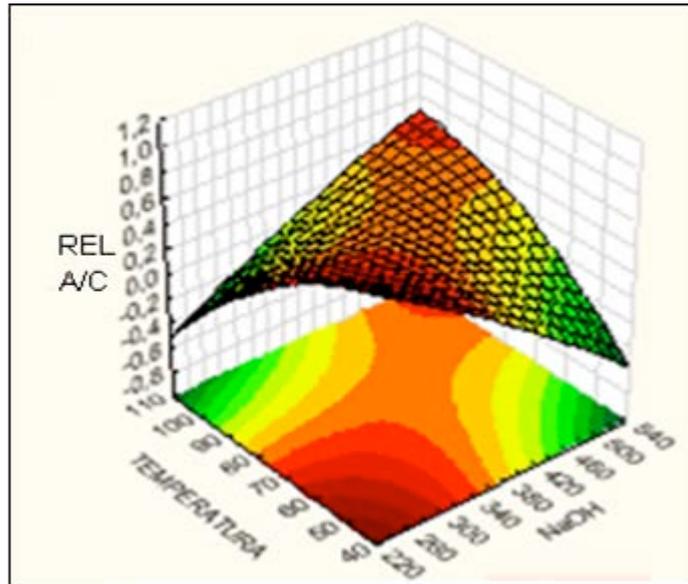


Figura 4.2 – Interação temperatura versus concentração cáustica sobre a relação A/C (alumina/soda).

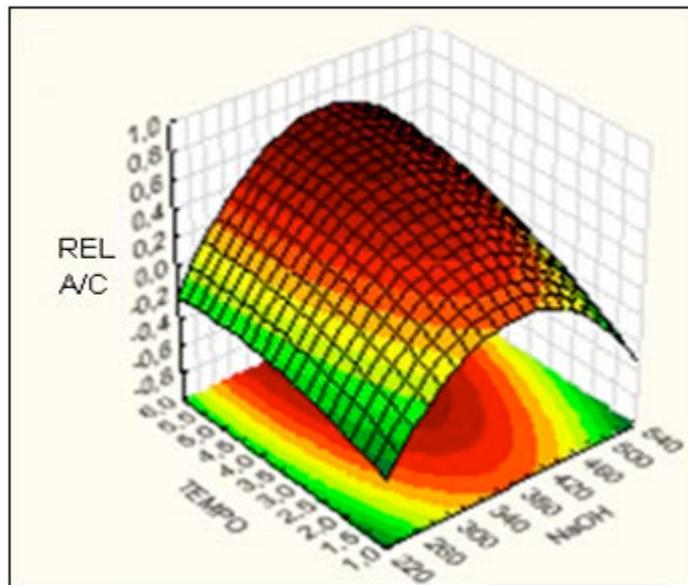


Figura 4.3 – Interação tempo versus concentração cáustica sobre a relação A/C (alumina/soda).

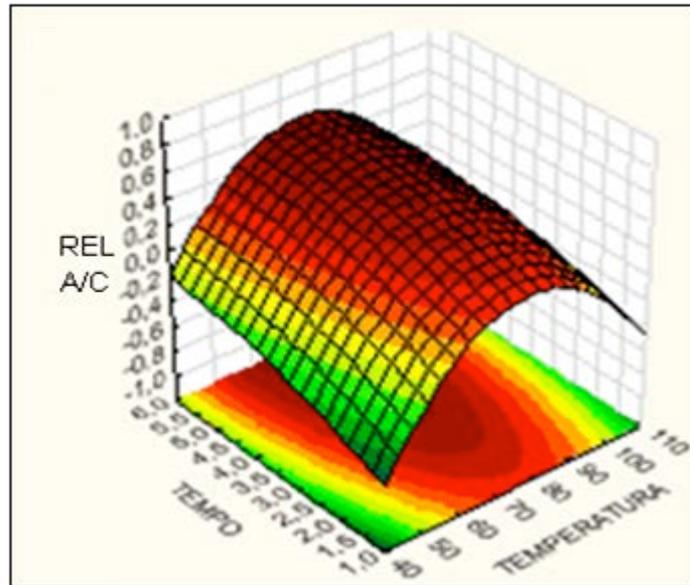


Figura 4.4 – Interação temperatura versus tempo sobre a relação A/C (alumina/soda).

4.1.2 – Testes simulando a lavagem cáustica em estufa giratória

Tabela 4.2 - Resultados de cinco condições de lavagem cáustica testadas.

Condição	Temp (°C)	NaOH (g/L)	Tempo (h)	Ext Al ₂ O ₃ (g/L)	Ext NaOH (g/L)	Relação A/C
1	86,0	317,0	1,0/2,0/4,0	2,4/3,0/2,5	0,0/1,8/2,7	0,0076/0,0094/0,0078
		365,0	1,0/2,0/4,0	2,8/2,5/2,7	3,6/5,1/6,4	0,0076/0,0068/0,0073
		422,0	1,0/2,0/4,0	5,6/4,6/5,7	4,1/5,8/6,5	0,0131/0,0108/0,0133
2	80,0	317,0	1,0/2,0/4,0	2,8/2,9/3,6	-0,7/3,6/0,9	0,0089/0,0090/0,0113
		365,0	1,0/2,0/4,0	3,8/3,6/2,9	3,5/5,5/3,9	0,0103/0,0097/0,0079
		422,0	1,0/2,0/4,0	3,4/3,4/3,5	0,4/3,4/3,7	0,0080/0,0080/0,0082
3	72,4	317,0	1,0/2,0/4,0	4,0/4,8/3,7	-0,1/1,6/1,3	0,0126/0,0151/0,0116
		365,0	1,0/2,0/4,0	4,0/4,6/3,5	2,6/5,1/4,0	0,0109/0,0124/0,0095
		422,0	1,0/2,0/4,0	3,8/4,0/3,5	-1,7/3,1/2,4	0,0090/0,0094/0,0082
4	70,0	317,0	1,0/2,0/4,0	4,1/2,6/2,6	-3,7/1,4/1,0	0,0131/0,0082/0,0082
		365,0	1,0/2,0/4,0	3,6/7,0/2,8	3,1/4,7/4,5	0,0098/0,0189/0,0076
		422,0	1,0/2,0/4,0	2,6/4,0/3,1	-0,1/1,4/-18,0	0,0062/0,0094/0,0077
5	61,0	315,5	1,0/2,0/4,0	5,5/3,9/4,2	-6,0/-4,3/-3,9	0,0178/0,0125/0,0135
		363,3	1,0/2,0/4,0	3,8/2,8/4,0	-4,8/-2,3/-2,3	0,0106/0,0078/0,0111
		420,4	1,0/2,0/4,0	4,0/4,4/3,7	-4,5/-1,3/-1,5	0,0096/0,0105/0,0088

A Figura 4.5 mostra o gráfico de pareto que classifica os efeitos sobre a extração de alumina em ordem de significância. As condições cujas barras ultrapassarem a linha vermelha têm efeitos significativos. Como no teste anterior, a grande influência foi a associação entre as variáveis concentração cáustica e temperatura. As variáveis isoladas, assim como as demais associações entre variáveis, não exerceram influência significativa.

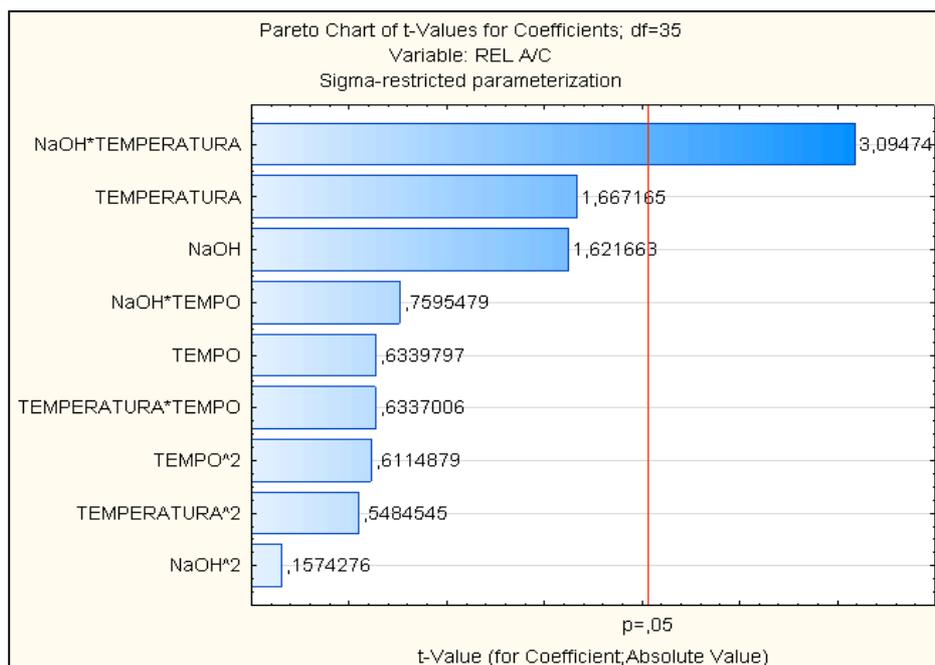


Figura 4.5 - Fatores com efeitos significantes na relação A/C.

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 são gráficos de série que mostram o comportamento da extração da alumina e da extração da soda das amostras dos tecidos filtrantes. Foi possível observar os seguintes resultados:

- i) A extração de alumina ocorreu independente da variação da temperatura, concentração cáustica e tempo de lavagem.
- ii) A extração de soda passou a dar negativa com o decréscimo da temperatura. Novamente foi observada a reação entre leite de cal e licor Bayer a baixas temperaturas formando o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), que é exotérmica, e como esse composto reage com o hidróxido de sódio para formar TCA, consome o sódio do licor. Outra condição observada é que, quanto menor a concentração cáustica da solução, maior é a “perda” de soda à medida que a temperatura da solução baixa.
- iii) Considerando que o controle da qualidade da solução tem como referência a relação A/C, o fenômeno observado no item ii interferiu na avaliação.

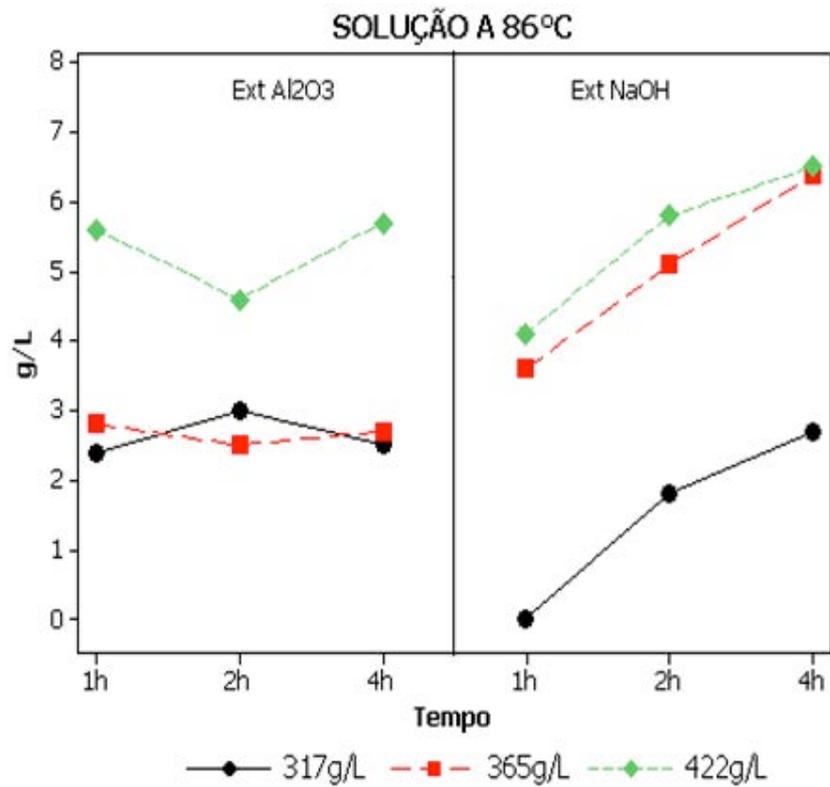


Figura 4.6 - Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 86°C.

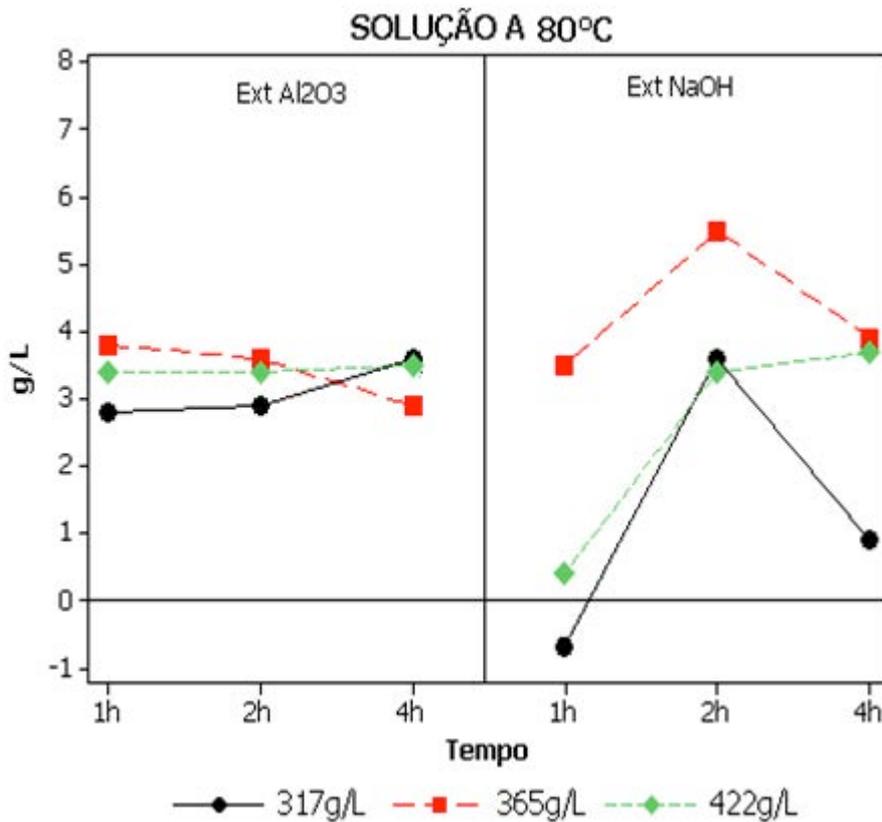


Figura 4.7 - Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 80°C.

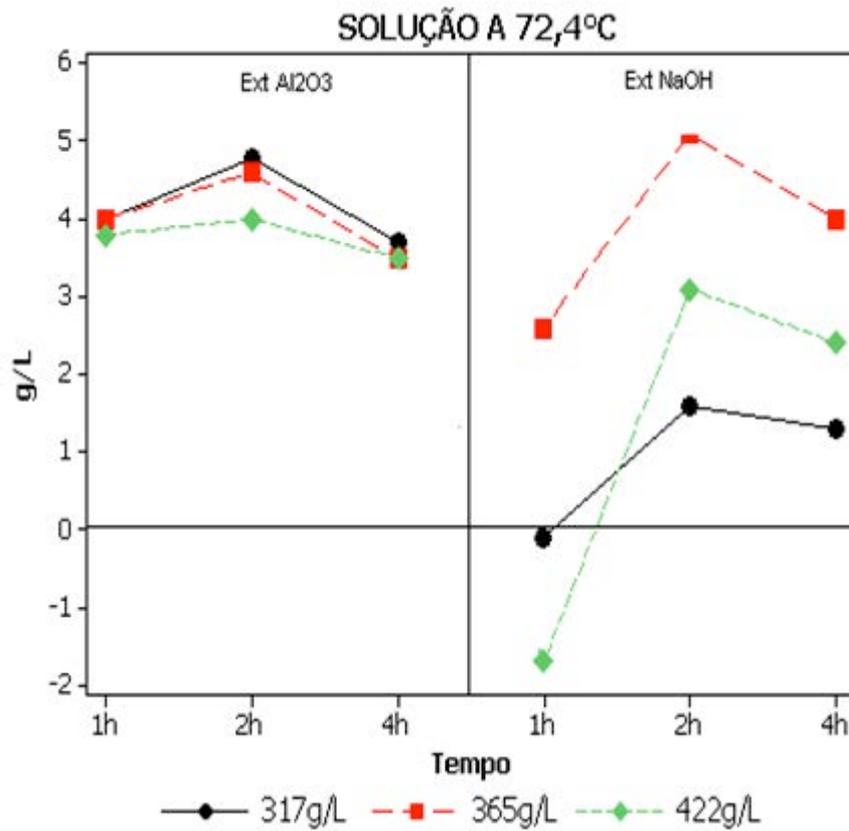


Figura 4.8 - Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 72,4°C.

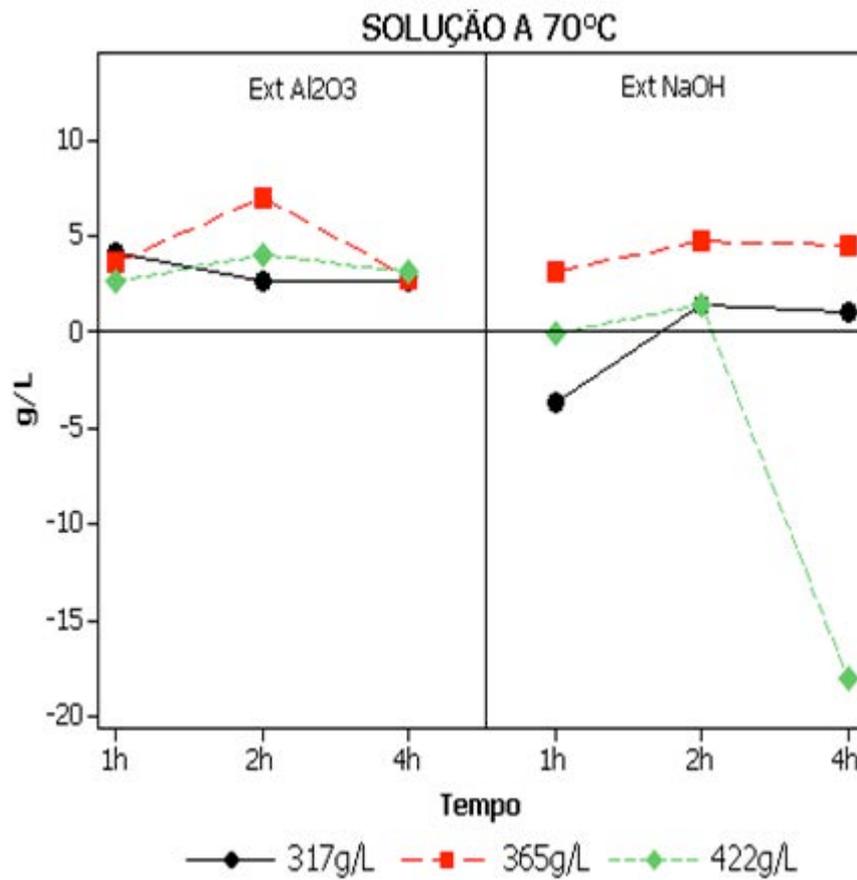


Figura 4.9 - Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 70°C.

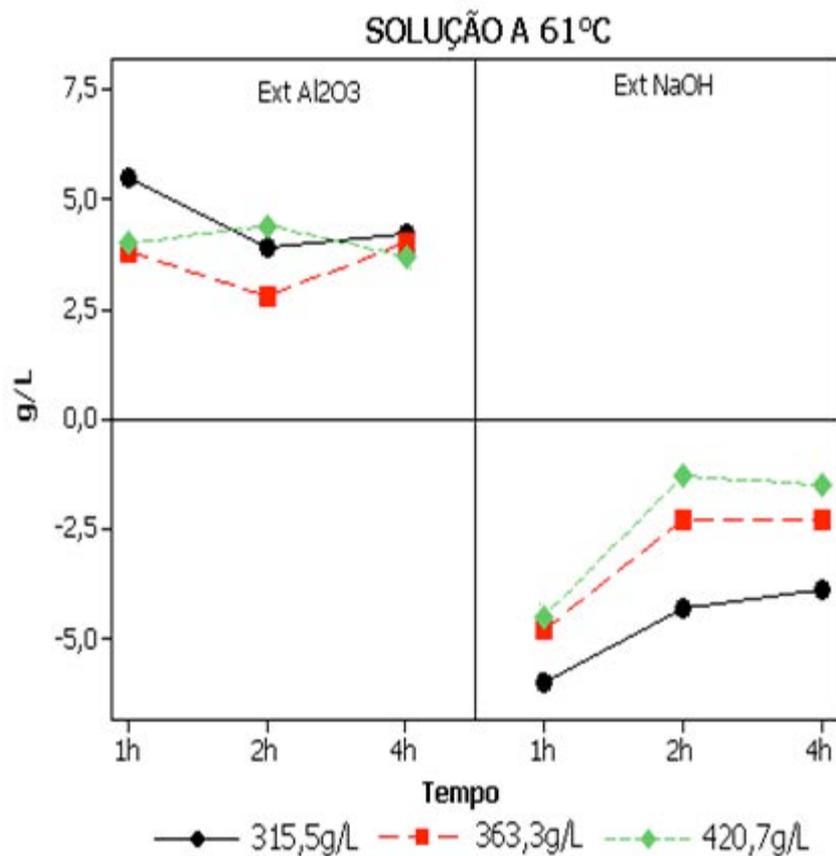


Figura 4.10 - Efeito das diferentes condições de concentração cáustica e tempo de lavagem sobre a extração alumina/soda e relação A/C com solução a 61°C.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 são gráficos de superfície de resposta que mostram em três dimensões as interações entre as variáveis que influenciam na relação alumina/soda.

Na Figura 4.11 o gráfico de superfície mostra que a região de máxima resposta (maior relação alumina/soda) foi alcançada com a temperatura acima de 80°C, associada com a concentração cáustica acima de 420g/L. Entretanto, uma máxima resposta também pode ser observada no sentido inverso, em temperaturas abaixo de 75°C, associadas com concentrações cáusticas inferiores 340g/L. Tal fenômeno deve-se a reação entre leite de cal e o licor Bayer a baixas temperaturas formando o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), que é exotérmica, e como esse composto reage com o hidróxido de sódio para formar TCA, consome o sódio do licor.

Na Figura 4.12 a região de máxima resposta foi obtida com o tempo de lavagem no intervalo entre 0h e 5h, associado com concentrações cáusticas no intervalo entre 280g/L e 340g/L. Outra região de máxima resposta foi também observada com o tempo de lavagem no intervalo entre 2h e 4h, associado com concentrações cáusticas no intervalo entre 400g/L e 480g/L.

Na Figura 4.13 a região de máxima resposta foi obtida com a concentração cáustica no intervalo de temperatura entre 55°C e 75°C, sem nenhuma associação com o tempo de lavagem.

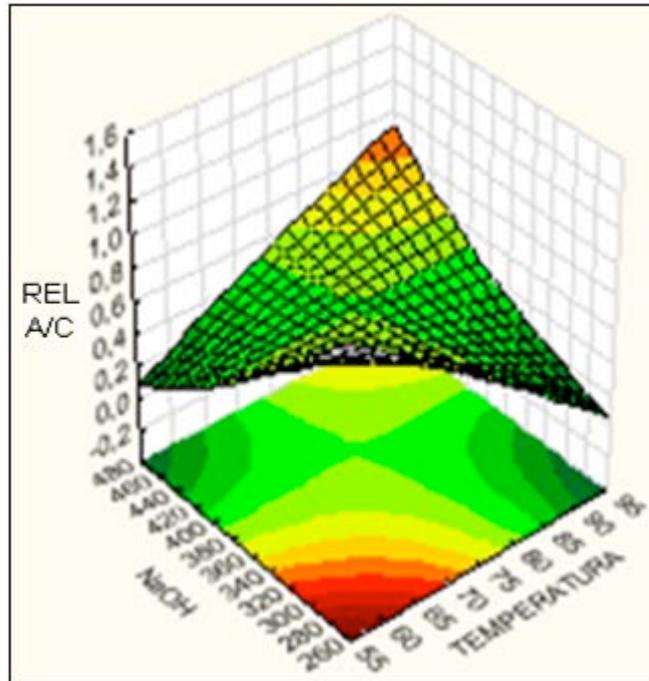


Figura 4.11 – Interação temperatura versus concentração cáustica sobre a relação A/C (alumina/soda).

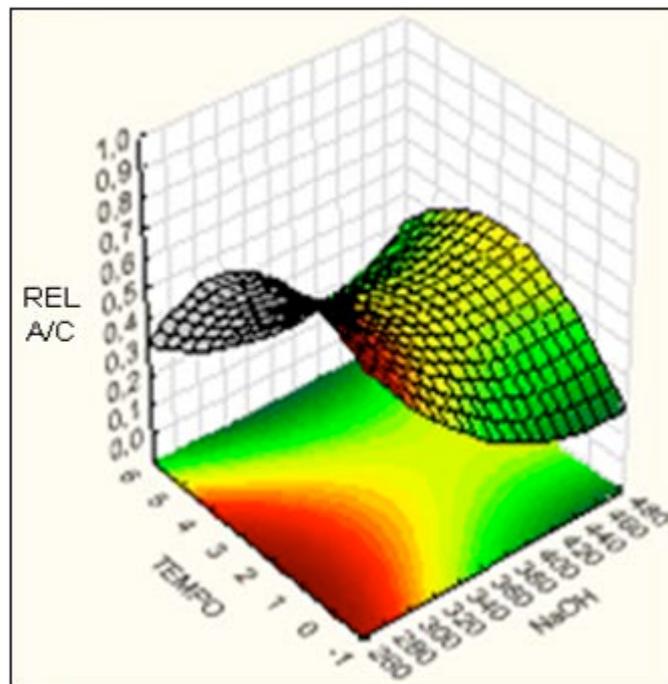


Figura 4.12 – Interação tempo versus concentração cáustica sobre a relação A/C (alumina/soda).

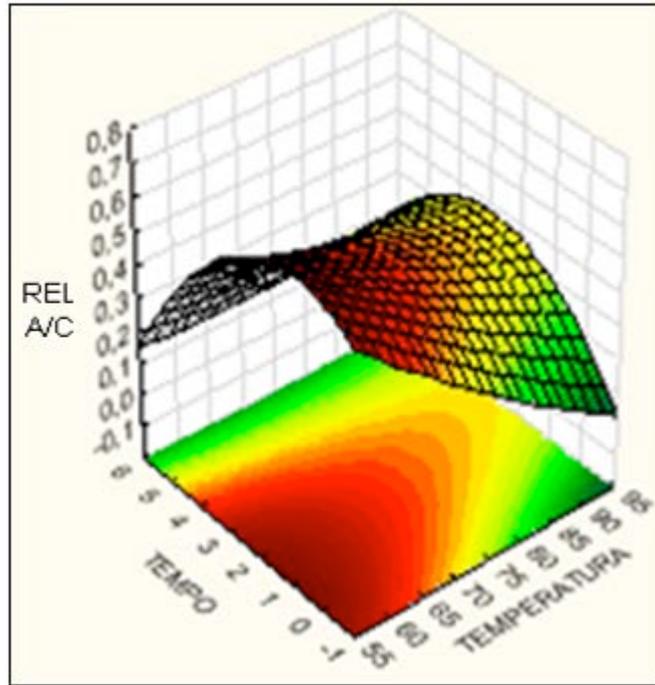


Figura 4.13 – Interação tempo versus temperatura sobre a relação A/C (alumina/soda).

4.2 – RESULTADOS DOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA EM CROSTA DE HIDRATO

4.2.1 – Solução cáustica preparada com licor pobre a 100°C

Os resultados mostraram baixa capacidade de solubilização da crosta de hidrato em concentrações abaixo de 350g/L. O aumento do tempo de lavagem não significou maior solubilização da crosta. A Figura 4.14 mostra o comportamento da solubilização nas condições testadas.

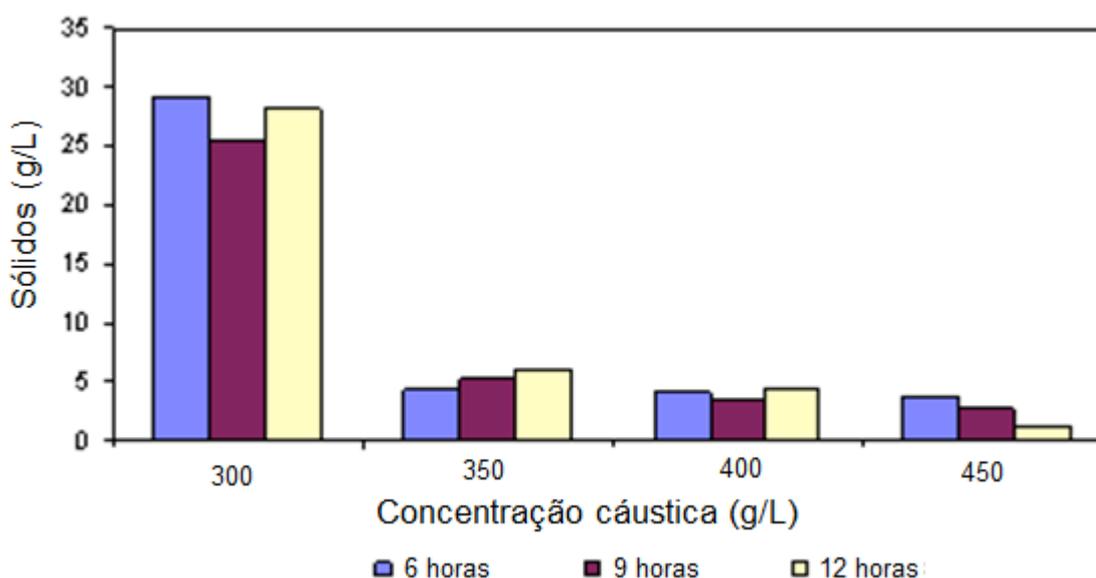


Figura 4.14 - Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas com licor pobre a 100°C, para diferentes concentrações cáusticas e temperaturas.
Fonte: SILVA (2011).

4.2.2 – Solução cáustica preparada com soda virgem e água a 100°C

Os resultados mostraram uma maior capacidade de solubilização da solução. A partir de 400g/L de concentração cáustica ocorreu a completa solubilização da crosta de hidrato. Entretanto, em concentrações abaixo de 400g/L, não houve grande diferença de solubilização a partir da sexta hora de lavagem. A Figura 4.15 mostra o comportamento da solubilização nas condições testadas.

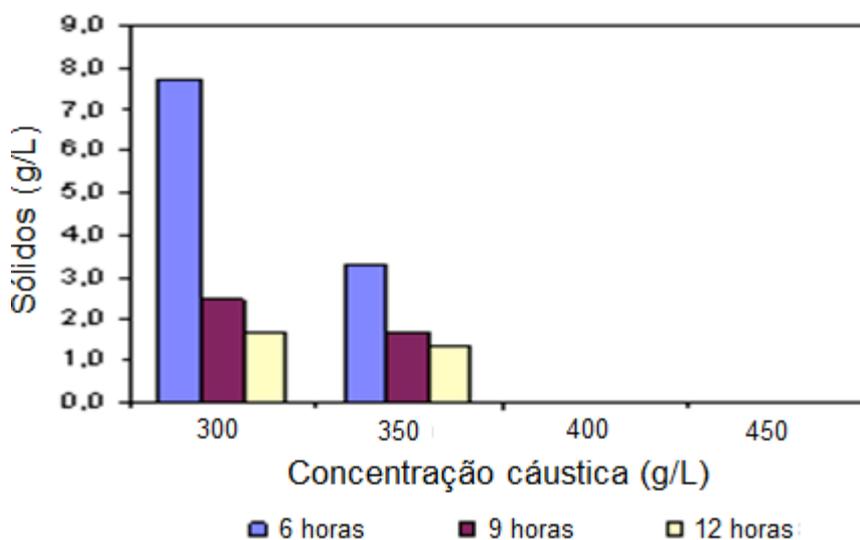


Figura 4.15 - Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas soda virgem e água a 100°C, para diferentes concentrações cáusticas e temperaturas.

Fonte: SILVA (2011).

4.2.3 – Solução cáustica preparada com soda virgem e licor pobre a 80°C, com concentração cáustica de 450g/l e relação A/C de 0,135

Os resultados mostraram que nessas condições a solubilização da crosta de hidrato foi mais efetiva nas soluções com temperatura acima de 80°C. Como a solução cáustica foi preparada com licor pobre, em temperaturas abaixo de 80°C ocorreu a formação do composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973). A reação para a formação desse composto é exotérmica, consumiu o sódio da solução e diminuiu a capacidade de dissolução da crosta de hidrato. A Figura 4.16 mostra o comportamento da solubilização nas condições testadas.

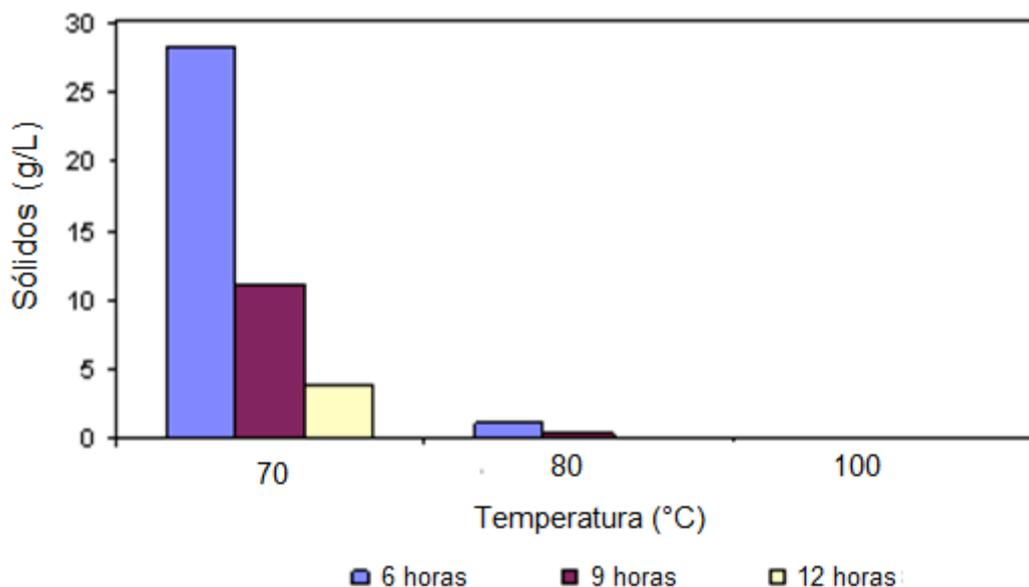


Figura 4.16 - Solubilização da crosta de hidrato em soluções preparadas soda virgem e licor pobre a 80°C, com concentração cáustica de 450g/L e relação A/C de 0,135.

Fonte: SILVA (2011).

4.3 - RESULTADOS DOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO CROSTA DE HIDRATO DE UM TANQUE ESPESSADOR DA PRECIPITAÇÃO

A Tabela 4.3 mostra que com seis horas de lavagem a uma temperatura de 80°C houve dissolução total da crosta de hidrato, com um fator de consumo de soda de 0,55. Esse valor de consumo é próximo ao estabelecido pelo cálculo estequiométrico de 0,53. Esses resultados evidenciaram para a operação da refinaria que, pelo fato da crosta ser composta basicamente de alumina (97,32%), a lavagem cáustica foi efetiva, desde que houvesse um rigoroso controle da temperatura num patamar acima de 75°C.

A rotina operacional da refinaria justificava a baixa disponibilidade dos tanques devido à dificuldade que as rotinas de lavagem cáustica apresentavam em dissolver a crosta de hidrato. Uma das hipóteses para esse cenário era de que a crosta teria uma composição química que dificultaria a sua dissolução pela soda, aumentando, inclusive, o seu consumo.

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de lavagem cáustica para verificar o fator de consumo real de soda.

Tempo de lavagem (h)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	NaOH final (g/L)	Delta NaOH (g/L)	Delta Al ₂ O ₃ (g)	Fator de consumo
2,0	9,91	4,1	25,42	1,26	5,81	0,22
4,0	9,45	1,8	22,56	4,12	7,68	0,54
6,0	9,94	0,0	21,18	5,50	9,94	0,55

A Figura 4.17 mostra o gráfico de superfície de resposta para taxa de dissolução com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água, onde a região de máxima resposta ocorreu nas condições em que os parâmetros da solução estavam no valor de máximo: 484g/L / 90°C / 6h. Porém, considerando as restrições para evitar a fragilização de material por corrosão, os limites de concentração e temperatura não podem ultrapassar a 450g/L e 85°C. A metodologia do experimento proporciona a opção do estabelecimento de pontos intermediários, com valores equidistantes aos valores de máximo e de mínimo. Dessa forma, foi possível avaliar a taxa de dissolução com a solução próximo do limite inferior de especificação.

A taxa de dissolução na condição intermediária foi de 90,5%, superior às demais condições estudadas. Confirma-se o maior peso de influência da interação concentração cáustica e temperatura, sendo que o tempo é função da massa que será dissolvida e da qualidade da solução.

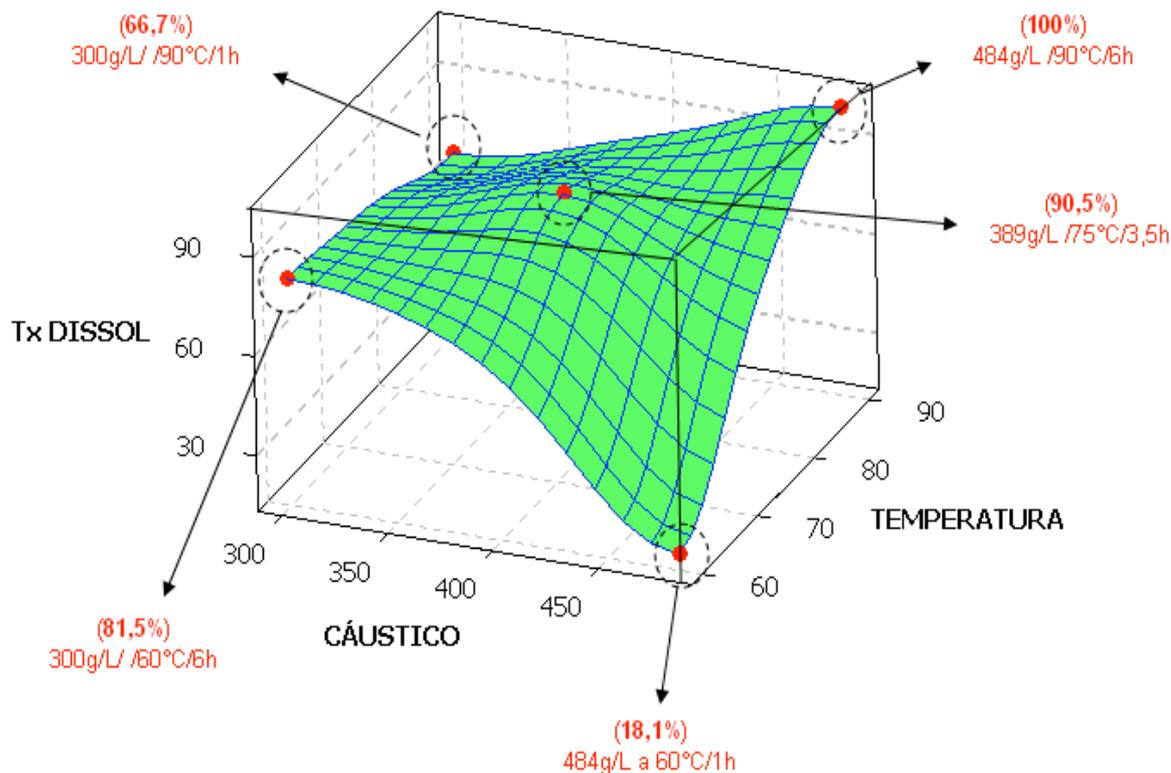


Figura 4.17 – Gráfico de superfície de resposta mostrando o efeito de interação das variáveis sobre a taxa de dissolução da crosta hidratado, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água.

A Figura 4.18 mostra o gráfico de superfície de resposta para a relação A/C com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água, onde a região de máxima resposta ocorreu nas condições em que os parâmetros da solução estavam no valor de máximo: 484g/L / 90°C / 6h. Nessas condições a relação A/C foi de 0,128, abaixo do limite de especificação de 0,200. No ponto intermediário a relação A/C foi de 0,099.

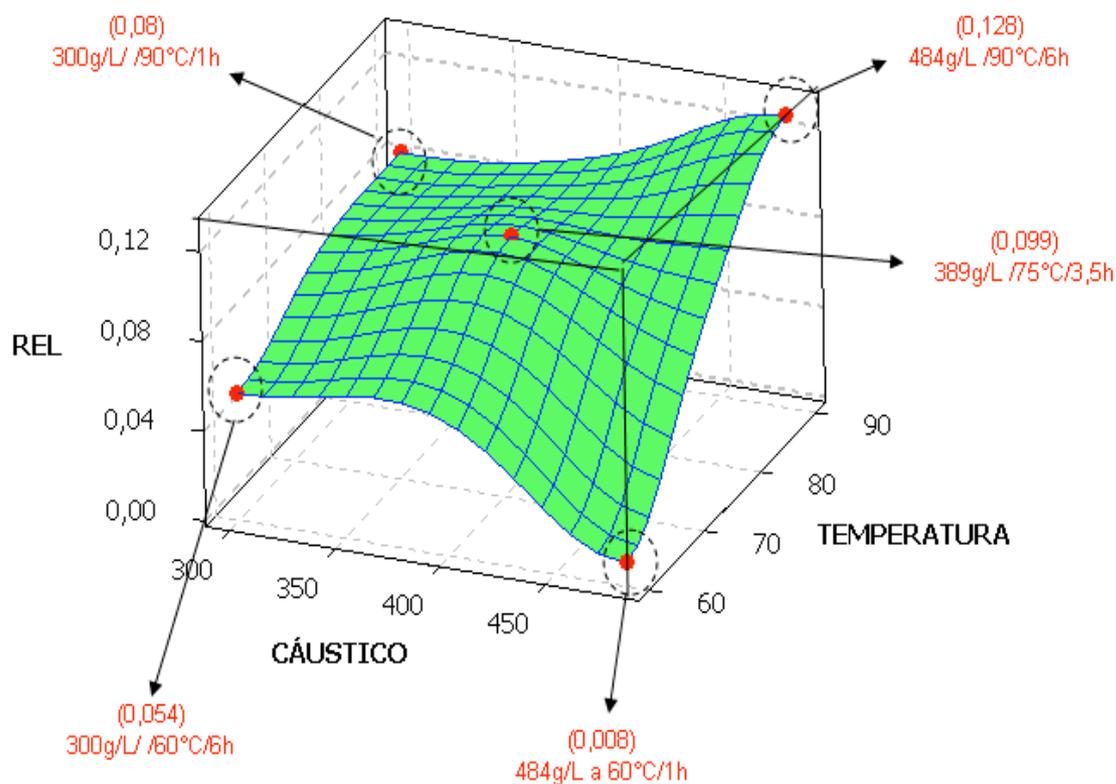


Figura 4.18 – Gráfico de superfície de resposta mostrando o efeito de interação das variáveis sobre a relação A/C da solução, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e água.

Tabela 4.4 - Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e água.

Temperatura (°C)	NaOH		Tempo (h)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Tx dissolução (%)	Relação		
	NaOH (g/L)	livre (g/L)					Al ₂ O ₃ (g/L)	NaOH (g/L)	A/C
90,00	483,80	421,80	6,00	10,52	0,00	100,00	59,70	-17,80	0,128
90,00	299,80	276,50	1,00	10,53	3,51	66,70	22,40	-26,50	0,082
60,00	483,80	479,60	1,00	10,50	8,60	18,10	4,00	-2,80	0,008
60,00	299,80	283,30	6,00	10,58	1,96	81,47	15,90	-6,40	0,054
75,00	389,60	350,40	3,50	10,35	0,99	90,45	37,70	-8,90	0,099

Tabela 4.5 - Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e licor pobre.

Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	NaOH livre (g/L)	Tempo (h)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Tx dissolução (%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	NaOH (g/L)	Relação A/C
90,00	487,60	343,60	6,00	10,50	0,00	100,00	56,30	-19,40	0,296
90,00	301,00	185,10	1,00	10,53	10,16	3,50	3,20	3,90	0,366
60,00	487,60	400,30	1,00	10,40	10,14	2,50	84,00	-0,10	0,172
60,00	301,00	188,00	6,00	10,46	10,10	3,44	108,70	1,10	0,360
75,00	395,20	366,00	3,50	10,35	0,95	90,83	28,10	4,70	0,283

A Figura 4.19 mostra o gráfico de superfície de resposta para taxa de dissolução com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre, onde a região de máxima resposta ocorreu nas condições em que os parâmetros da solução estavam no valor de máximo: 487g/L / 90°C / 6h. A taxa de dissolução na condição intermediária foi de 90,8%, também superior às demais condições estudadas. Confirma-se o maior peso de influência da interação concentração cáustica e temperatura, sendo que o tempo é função da massa que será dissolvida e da qualidade da solução.

Entretanto, chamou atenção as insignificantes taxas de dissolução na condição de cáustico no mínimo, quando comparadas com os testes com a solução preparada com soda virgem e água. Esses resultados evidenciaram que para esse tipo de solução é fundamental o controle do cáustico e da temperatura em valores acima de 395g/L e 75°C respectivamente, para que não haja comprometimento do processo de limpeza. Os resultados também mostraram que aumentar o tempo de lavagem não será um fator de compensação.

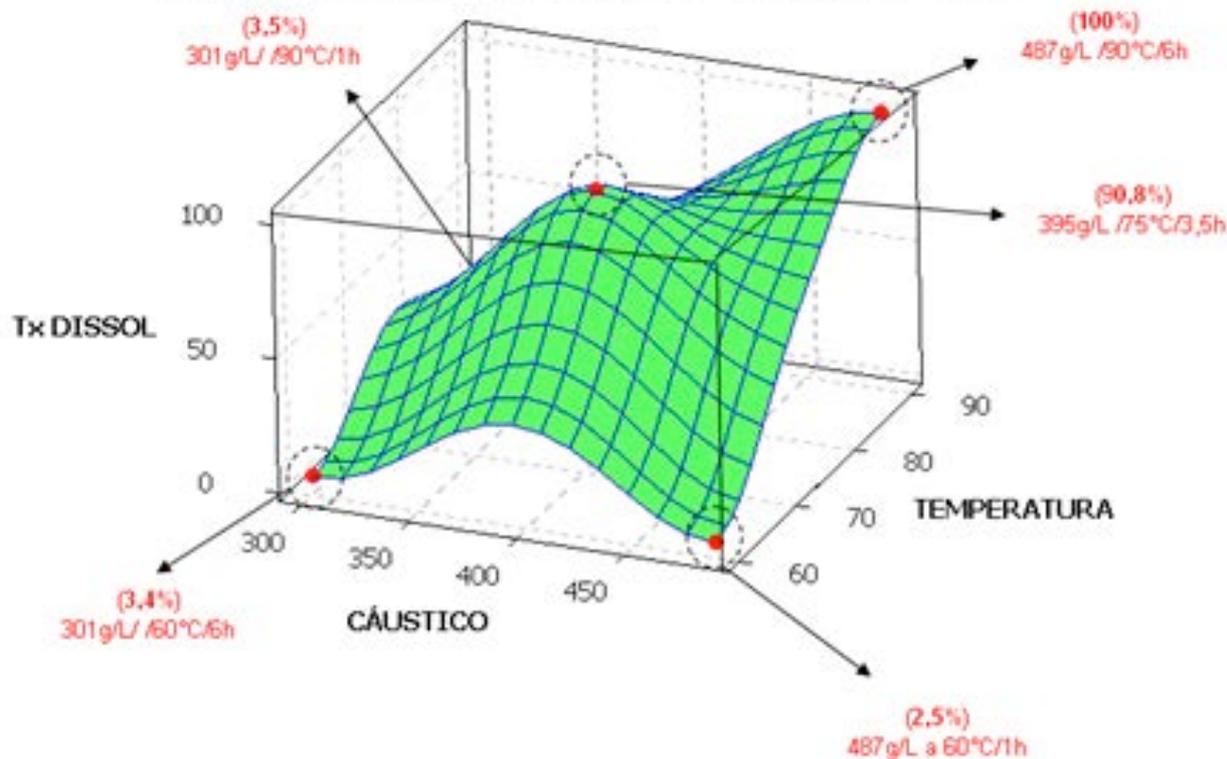


Figura 4.19 – Gráfico de superfície de resposta mostrando o efeito de interação das variáveis sobre a taxa de dissolução da crosta hidratado, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.

A Figura 4.20 mostra o gráfico de superfície de resposta para a relação A/C com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre, onde a região de máxima resposta ocorreu nas condições em que os parâmetros da solução estavam no valor de máximo: 301g/L / 90°C / 1h. Nessas condições a relação A/C foi de 0,366, acima do limite de especificação de 0,200. No ponto intermediário a relação A/C foi de 0,283 e vale ressaltar que somente um resultado ficou abaixo da especificação de 0,200. Ficaram evidentes que esses resultados erráticos podem ser advindos de reações que ocorreram em soluções reconcentradas, merecendo uma investigação mais detalhada, já que a relação A/C é utilizada como critério de avaliação da qualidade da solução.

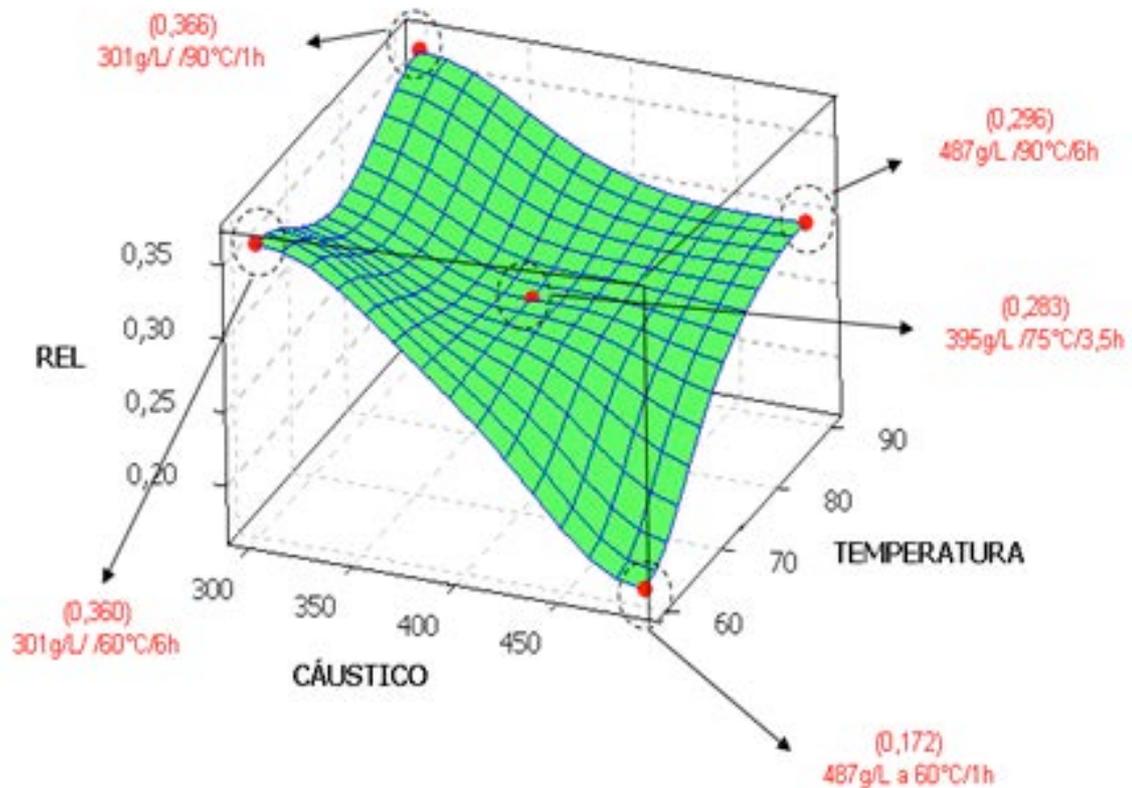


Figura 4.20 – Gráfico de superfície de resposta mostrando o efeito de interação das variáveis sobre a relação A/C da solução, com a solução de lavagem preparada com soda virgem e licor pobre.

Tabela 4.6 - Resultados dos testes para verificação das influências sobre a taxa de dissolução e relação alumina/cáustico, com a solução cáustica preparada com soda virgem e licor pobre.

Temperatura (°C)	NaOH (g/L)	Free caustic (g/L)	Tempo (h)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Tx dissolução (%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	NaOH (g/L)	Relação A/C
90,00	487,60	343,60	6,00	10,50	0,00	100,00	56,30	-19,40	0,296
90,00	301,00	185,10	1,00	10,53	10,16	3,50	3,20	3,90	0,366
60,00	487,60	400,30	1,00	10,40	10,14	2,50	84,00	-0,10	0,172
60,00	301,00	188,00	6,00	10,46	10,10	3,44	108,70	1,10	0,360
75,00	395,20	366,00	3,50	10,35	0,95	90,83	28,10	4,70	0,283

4.4 – RESULTADOS DOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA DE UMA AMOSTRA DE TELA METÁLICA INCRUSTADA COM LAMA DOS FILTROS DE PRESSÃO VERTICAL (VPF)

A Tabela 4.7 mostra a caracterização química da crosta de lama presente na tela metálica, com o objetivo de comparar com os valores da lama da descarga dos decantadores (Tabela 4.8) e dos filtros de lama (Tabela 4.9). A Tabela 4.10 mostra a quantidade de crosta que retirada das amostras após a lavagem cáustica. A Figura 4.21 mostra as condições em que ficaram as amostras de telas metálicas após a lavagem cáustica, a Figura 4.22 idem, destacando a quantidade de crosta retirada. A Figura 4.23 mostra o aspecto da solução cáustica após 15 horas de lavagem, enquanto a Figura 4.24 ilustra as etapas do processo de lavagem de lama que antecedem o processo de filtração.

Tabela 4.7 - Resultados da análise da crosta de lama presente na amostra da tela metálica dos filtros de pressão vertical (Fluorescência de Raio X – XRF).

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	ZnO	CaO	Na ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	ZnO	MnO ₂
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
39,83	2,90	24,23	3,63	0,07	0,16	3,78	15,74	2,37	0,16	<0,01	<0,01

Tabela 4.8 - Resultados da análise da lama da descarga dos tanques de lama (Fluorescência de Raio X – XRF).

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	LOI
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
20,34	36,35	17,72	5,55	0,10	0,16	9,31	6,71

Tabela 4.9 - Resultados da análise da lama da descarga dos filtros de lama (Fluorescência de Raio X – XRF).

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	LOI
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
19,25	41,20	16,09	5,25	0,09	1,64	7,71	8,19

Tabela 4.10 - Resultados da quantidade de crosta retirada das amostras após a lavagem cáustica.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferença (g)
1	23,894	19,285	4,609
2	23,254	19,467	3,787
3	23,728	19,353	4,375
4	23,458	19,742	3,716



Figura 4.21 – Aspectos das condições em que ficaram as amostras das telas metálicas após lavagem cáustica de 15 horas.



Figura 4.22 – Aspectos das condições em que ficaram as amostras das telas metálicas após lavagem cáustica de 15 horas com a quantidade total de crosta retirada.



Figura 4.23 – Aspecto da solução cáustica após lavagem de 15 horas da amostra da tela metálica.

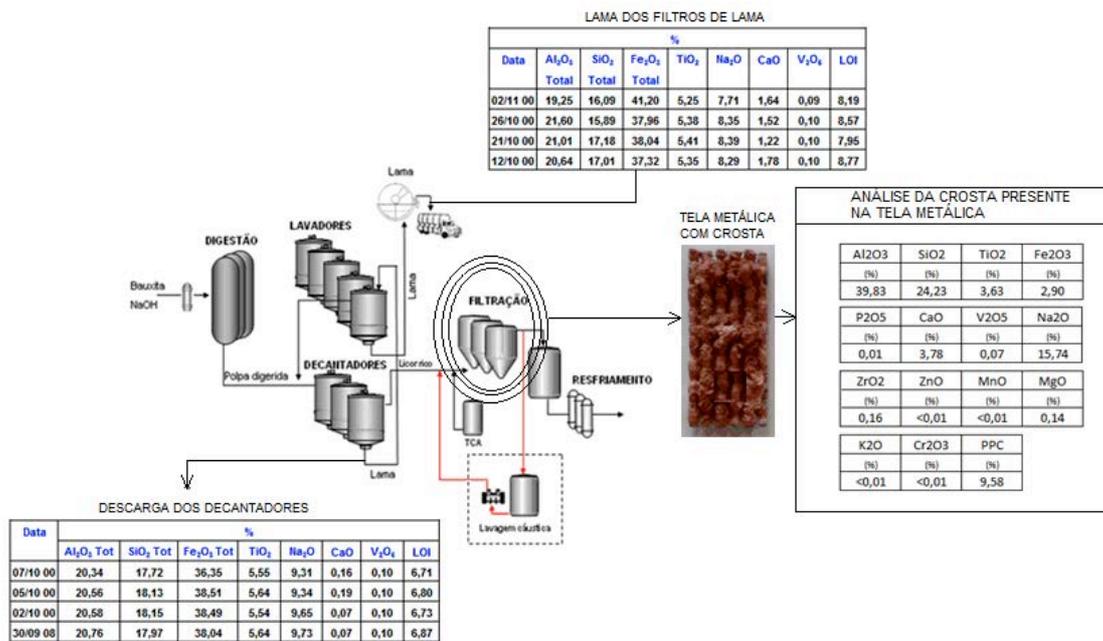


Figura 4.24 – Representação das etapas do processos de lavagem de lama que antecedem o processo de filtração (filtros VPFs) com os resultados das análises XRF.

Apesar do aparato de laboratório não reproduzir as condições de lavagem da área pela ausência de fluxo/vazão, os testes mostraram que grande parte da crosta foi dissolvida/removida. Após a lavagem, uma simples manipulação manual fez com que houvesse fácil desprendimento da crosta das telas. Considerando as condições da lavagem, se houvesse a possibilidade de reproduzir em laboratório uma incidência de fluxo, possivelmente a crosta presente nas telas seria removida na sua quase totalidade.

Chamou atenção o valor a maior da sílica presente na amostra da crosta da tela metálica, quando comparado com os valores de referência da descarga dos decantadores. Durante muitos anos os filtros VPFs foram submetidos ao licor do transbordo do primeiro estágio de lavagem na etapa de preparação para filtração. Esse licor é altamente instável pela sua maior relação A/C e baixa temperatura. Tal regime de operação pode ter influenciado no aumento da rigidez da crosta e na maior presença da sílica.

Se a temperatura da solução de lavagem for controlada abaixo de 75°C haverá perda química do NaOH pela formação do composto $C_4ACO_2H_{11}$, não sendo possível controlar a concentração cáustica, o que diminuirá significativamente a eficiência da solução. Vale observar que tal fenômeno não ocorreu durante o processo de lavagem devido ao rigoroso controle da temperatura em 90°C. A maior presença de sílica na crosta indica que a sua dissolução tornar-se-á mais difícil, caso a rotina operacional não controle rigorosamente a temperatura.

4.5 – RESULTADOS DO TESTE DE LAVAGEM CÁUSTICA NO FILTRO CROSTA DA BOMBA P-28C-03B

O tempo de 3 horas e vinte minutos de lavagem cáustica foi suficiente para limpar por completo o interior e a tela do filtro crosta. Além dos 483g/L de concentração cáustica da solução, o controle rigoroso da temperatura em 90°C foi o fator determinante para que houvesse a completa dissolução da crosta presente no equipamento. Confirmaram-se nesse teste em escala industrial as condições observadas em testes de laboratório, que indicaram a grande influência que a associação entre a concentração cáustica e a temperatura exerce sobre a dissolução da crosta. Ou seja, se a temperatura da solução não estiver acima de 75°C, ocorrerá perda de soda devido a formação de compostos formados a partir da combinação da soda com outros elementos

presentes no licor Bayer, como o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), fenômeno que ocorre mais intensamente na etapa de filtração devido ao excesso de cal adicionado na forma de TCA. Vale ressaltar novamente que o critério de avaliação da qualidade de uma solução na refinaria Hydro Alunorte é baseado somente na relação matemática alumina (A)/cáustico (C). No caso de rotinas de limpeza em que a temperatura da solução ficar abaixo de $75^{\circ}C$, haverá perda química de soda (C), resultando em falso indicativo de eficiência de dissolução da solução, já que o critério de descarte ocorre quando a relação A/C fica acima de 0,200.

O tempo de limpeza foi reduzido em 81,0%. De uma rotina que estabelecia um tempo de dezessete horas, controlando a temperatura em $90^{\circ}C$ ocorreu limpeza total do equipamento num período de tempo reduzidíssimo. Novamente, confirmou-se em escala industrial o fenômeno identificado nos testes de laboratório de que o tempo é função das condições do binômio de processo temperatura e concentração cáustica. Se essas duas variáveis forem bem controladas, o tempo de limpeza reduzirá significativamente. Nesse caso, a importância desse controle está associada à disponibilidade dos equipamentos para o sistema produtivo da refinaria. As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 mostram as condições do filtro crosta antes e após o teste de lavagem cáustica.



Figura 4.25 - Fotografia da tela metálica do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica.



Figura 4.26 - Fotografia da tampa do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica.

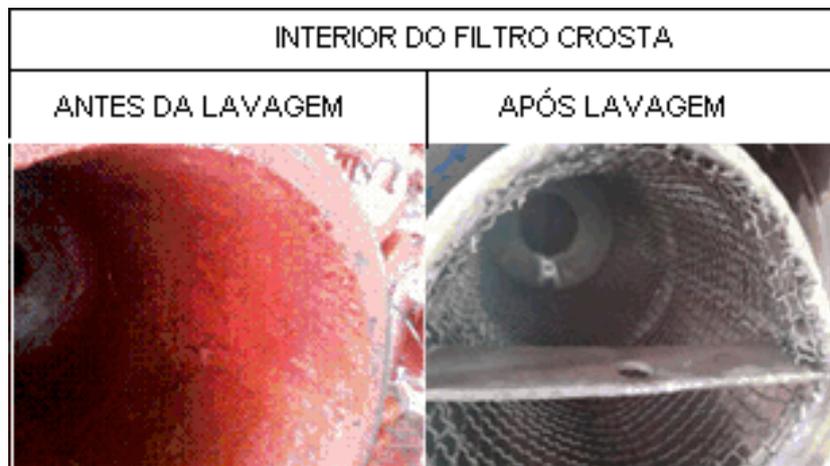


Figura 4.27 - Fotografia do interior do filtro crosta antes e após a lavagem cáustica.

4.6 – RESULTADOS DO TESTE DE LAVAGEM CÁUSTICA NO ESPESSADOR DE LAMA (3º ESTÁGIO) E NO SEU TANQUE DE TRANSBORDO

O tempo de lavagem cáustica de quinze dias foi suficiente para limpar quase por completo o tanque espessador e seu tanque de transbordo, com dois dias destinados à limpeza mecânica do material depositado no fundo dos tanques. Portanto, o tempo total para limpeza do tanque foi de dezessete dias. Além dos 480g/L de concentração cáustica da solução, o controle rigoroso da temperatura em 85°C foi o fator determinante para que houvesse dissolução de uma grande quantidade de crosta presente no interior dos tanques. Os resultados foram tão positivos que não houve necessidade posterior de

montagem de andaimes nos dois tanques para retirada da crosta residual através de marteleto. O material que ficou depositado no fundo foi removido através de jateamento. Confirmaram-se nesse teste em escala industrial as condições observadas em testes de laboratório, que indicaram a grande influência que a associação entre a concentração cáustica e a temperatura exerce sobre a dissolução da crosta. Se a temperatura da solução for controlada abaixo de 75°C, não será possível controlar a concentração cáustica, pois ocorrerá perda devida formação de compostos formados a partir da combinação da soda com outros elementos presentes no licor Bayer, como o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), fenômeno que ocorre mais intensamente na etapa de filtração devido ao excesso de cal adicionado na forma de TCA. Vale ressaltar novamente que o critério de avaliação da qualidade de uma solução na refinaria Hydro Alunorte é baseado somente na relação matemática alumina (A)/cáustico (C). No caso de rotinas de limpeza em que a temperatura da solução ficar abaixo de 75°C, haverá perda química de soda (C), resultando em falso indicativo de eficiência de dissolução da solução, já que o critério de descarte ocorre quando a relação A/C fica acima de 0,200.

O tempo de limpeza foi reduzido em 51,0%. De uma rotina que estabelecia um tempo aproximado de trinta e cinco dias, controlando a temperatura em 85°C, combinado com a adoção das práticas para movimentação dos grandes volumes envolvidos na operação, ocorreu a limpeza quase que total do interior dos tanques. Novamente confirmou-se em escala industrial o fenômeno identificado nos testes de laboratório de que o tempo é função das condições do binômio de processo temperatura e concentração cáustica. Se essas duas variáveis forem bem controladas, o tempo de limpeza reduzirá significativamente. Nesse caso, a importância desse controle está no aumento da disponibilidade dos equipamentos para o sistema produtivo da refinaria, e na redução dos custos operacionais pela não mais necessidade de montagem de andaimes e retirada mecânica da crosta residual através de marteleto. A Figura 4.28 mostra os tempos de limpeza após o teste de lavagem cáustica. As Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 mostram as condições do interior do tanque espessador e seu tanque de transbordo após o teste de lavagem cáustica

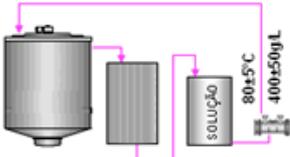
PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA
	TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 15 DIAS TEMPO PARA REMOÇÃO DO MATERIAL COM BOB CAT = 2 DIAS TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = 17 DIAS

Figura 4.28 – Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.



Figura 4.29 – Parede interior do tanque T-28D-6 após lavagem cáustica.



Figura 4.30 – Fundo e raspa do tanque T-28D-6 após lavagem cáustica.

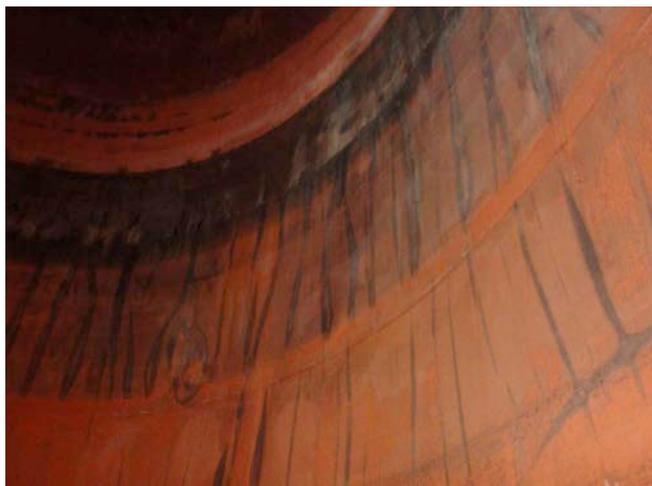


Figura 4.31 – Parede interior do tanque T-28D-14 (tanque de transbordo) após lavagem cáustica.

4.7 – RESULTADOS DO TESTE DE LAVAGEM CÁUSTICA NO ESPESSADOR DE LAMA (1º ESTÁGIO) E NO SEU TANQUE DE TRANSBORDO

O tempo de lavagem cáustica de quinze dias foi suficiente para limpar quase por completo o tanque espessador e seu tanque de transbordo, com dois dias destinados à limpeza mecânica do material depositado no fundo dos tanques. Portanto, o tempo total para limpeza do tanque foi de dezessete dias. Além dos 475g/L de concentração cáustica da solução, o controle rigoroso da temperatura em 85°C foi o fator determinante para que houvesse dissolução de uma grande quantidade de crosta presente no interior dos tanques. Os resultados foram tão positivos que não houve necessidade de posterior montagem de andaimes nos dois tanques para retirada da crosta residual através de marteleto. O material que ficou depositado no fundo foi removido através de jateamento. Confirmaram-se nesse teste em escala industrial as condições observadas em testes de laboratório, que indicaram a grande influência que a associação entre a concentração cáustica e a temperatura exerce sobre a dissolução da crosta. Se a temperatura da solução for controlada abaixo de 75°C, não será possível controlar a concentração cáustica, pois ocorrerá perda devida formação de compostos formados a partir da combinação da soda com outros elementos presentes no licor Bayer, como o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), fenômeno que ocorre mais intensamente na etapa de filtração devido ao excesso de cal adicionado na forma de TCA. Vale ressaltar novamente que o critério de avaliação da qualidade de uma solução

na refinaria Hydro Alunorte é baseado somente na relação matemática alumina (A)/cáustico (C). No caso de rotinas de limpeza em que a temperatura da solução ficar abaixo de 75°C, haverá perda química de soda (C), resultando em falso indicativo de eficiência de dissolução da solução, já que o critério de descarte ocorre quando a relação A/C fica acima de 0,200.

O tempo de limpeza foi reduzido em 51,0%, um feito significativo considerando a maior quantidade de crosta que é gerada no primeiro estágio de lavagem. Novamente confirmou-se em escala industrial o fenômeno identificado nos testes de laboratório, de que o tempo é função das condições do binômio de processo temperatura e concentração cáustica. A Figura 4.32 mostra o resumo dos tempos das atividades de limpeza após o teste. As Figuras 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39 mostram as condições do interior do tanque espessador e do seu tanque de transbordo após o teste de lavagem cáustica.

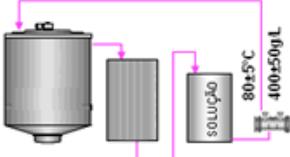
PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA
	TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 15 DIAS TEMPO PARA REMOÇÃO DO MATERIAL COM BOB CAT = 2 DIAS TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = 17 DIAS

Figura 4.32 – Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.



Figura 4.33 – Fotografias mostrando as condições da borda superior e fundo do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.

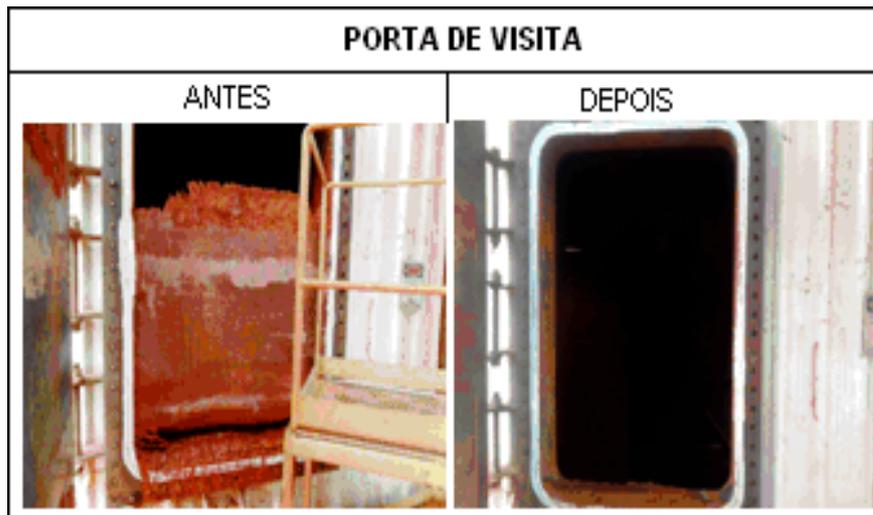


Figura 4.34 – Fotografias mostrando as condições da porta de visita do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.

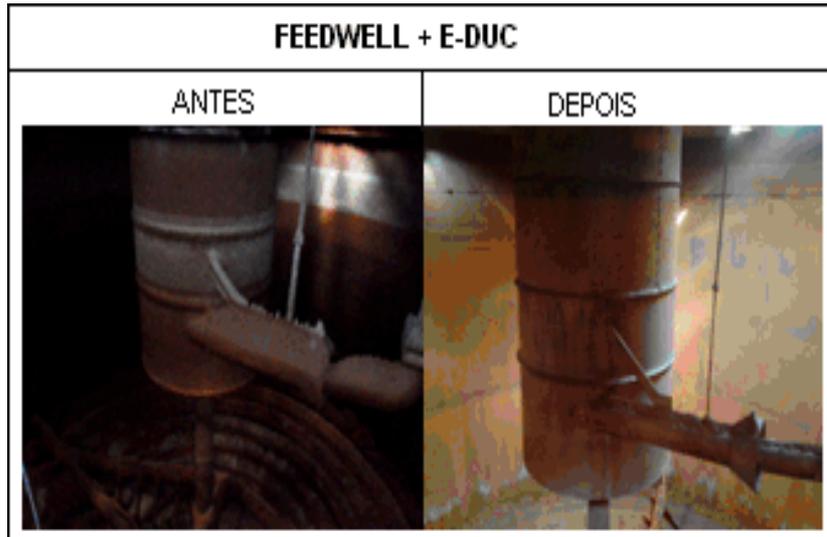


Figura 4.35 – Fotografias mostrando as condições do conjunto feedweel/EDUC do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.

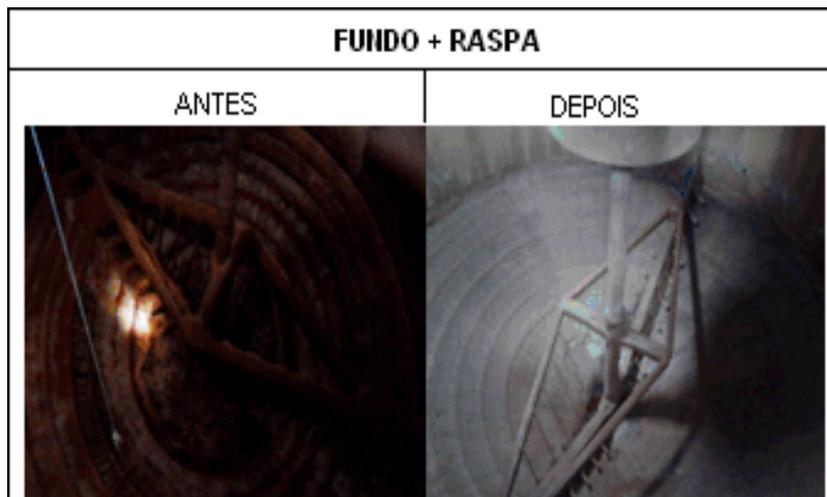


Figura 4.36 – Fotografias mostrando as condições do fundo e raspa do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.

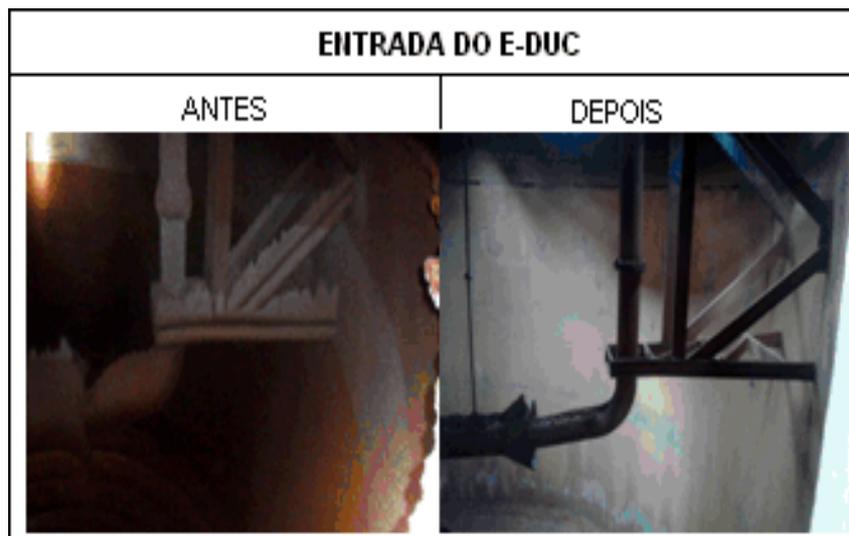


Figura 4.37 – Fotografias mostrando as condições das tubulações de entrada do EDUC do T-28D-4 antes e após a limpeza cáustica.

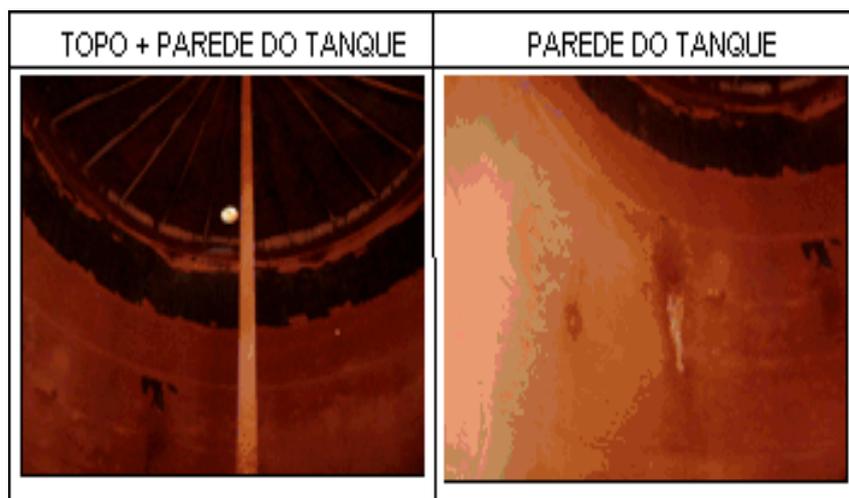


Figura 4.38 – Fotografias mostrando as condições do interior do tanque de transbordo T-28D-12 após a limpeza cáustica.

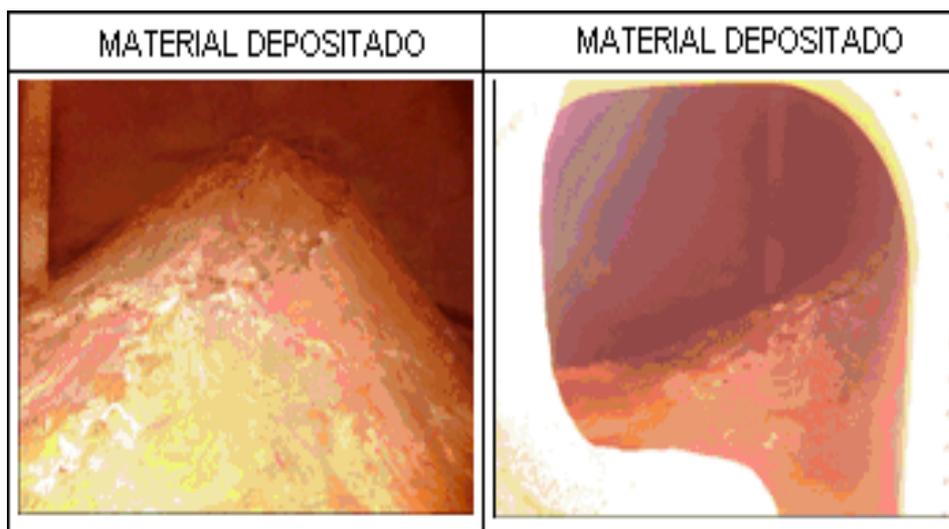


Figura 4.39 – Fotografias mostrando material depositado no fundo do tanque de transbordo T-28D-12 após a limpeza cáustica.

4.8 – RESULTADOS DO TESTE DE LAVAGEM CÁUSTICA NO DECANTADOR DE LAMA E NO SEU TANQUE DE TRANSBORDO

O tempo de lavagem cáustica de quinze dias foi suficiente para limpar quase por completo o tanque decantador e seu tanque de transbordo, com dois dias destinados à limpeza mecânica do material depositado no fundo dos tanques. Portanto, o tempo total para limpeza do tanque foi de dezessete dias. Além dos 465g/L de concentração cáustica da solução, o controle rigoroso da temperatura em 85°C foi o fator determinante para que houvesse dissolução de uma grande quantidade de crosta presente no interior dos tanques. Os resultados foram tão positivos que não houve necessidade posterior de montagem de andaimes nos dois tanques para retirada da crosta residual através de marteleto. O material que ficou depositado no fundo foi removido através de jateamento. Confirmaram-se nesse teste em escala industrial as condições observadas em testes de laboratório, que indicaram a grande influência que a associação entre a concentração cáustica e a temperatura exerce sobre a dissolução da crosta. Se a temperatura da solução for controlada abaixo de 75°C, não será possível controlar a concentração cáustica, pois ocorrerá perda devida formação de compostos formados a partir da combinação da soda com outros elementos presentes no licor Bayer, como o composto $C_4ACO_2H_{11}$ (SCHULTZE-RHONOF, 1973), fenômeno que ocorre mais intensamente na etapa de filtração devido ao excesso de cal adicionado na forma de TCA. Vale ressaltar novamente que o critério de avaliação da qualidade de uma solução

na refinaria Hydro Alunorte é baseado somente na relação matemática alumina (A)/cáustico (C). No caso de rotinas de limpeza em que a temperatura da solução ficar abaixo de 75°C, haverá perda química de soda (C), resultando em falso indicativo de eficiência de dissolução da solução, já que o critério de descarte ocorre quando a relação A/C fica acima de 0,200.

O tempo de limpeza foi reduzido em 51,0%. De uma rotina que estabelecia um tempo aproximado de trinta e cinco dias, controlando a temperatura em 85°C, combinado com a adoção das práticas para movimentação dos grandes volumes envolvidos na operação, ocorreu a limpeza quase que total do interior dos tanques. A Figura 4.40 mostra os tempos das atividades de limpeza após a lavagem cáustica, enquanto as Figuras 4.41 e 4.42 mostram as condições do interior do tanque decantador e seu tanque de transbordo após o teste de lavagem cáustica

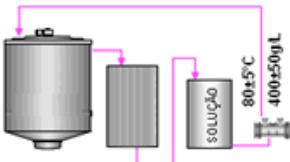
PROCESSO DE LAVAGEM	TEMPOS ESTABELECIDOS NOS TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA
	TEMPO DE LAVAGEM CÁUSTICA = 15 DIAS TEMPO PARA REMOÇÃO DO MATERIAL COM BOB CAT = 2 DIAS TEMPO TOTAL DE INDISPONIBILIDADE = 17 DIAS

Figura 4.40 – Representação das atividades de limpeza após o teste de lavagem cáustica.



Figura 4.41 – Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica.



Figura 4.42 – Interior do tanque T-28C-1X após lavagem cáustica, mostrando as condições da parede, fundo, raspa e feedwell.

4.9 – RESULTADO DO TESTE DE LIMPEZA DAS TELAS METÁLICAS NOS FILTROS VPFs (LINHAS 4/5) ATRAVÉS DE LAVAGEM CÁUSTICA E UTILIZANDO HIDROJATEAMENTO

Mesmo após dezoito horas de lavagem com o controle rigoroso da temperatura em $80\pm 5^{\circ}\text{C}$, havia presença de crosta nos interstícios das telas metálicas, indicativo da dificuldade que a solução de limpeza encontrou para dissolver a crosta. Mesmo com a força de remoção proporcionada pela vazão média de $300\text{m}^3/\text{h}$ de solução foi suficiente para desprender o material agregado e aumentar a área livre dos interstícios da tela, sendo necessária a utilização de jateamento.

Entretanto, a eficácia do hidrojateamento só foi possível devido a menor resistência oferecida pela crosta após a lavagem cáustica com controle da temperatura na especificação. Tentativas anteriores de associar a lavagem cáustica com o hidrojateamento fracassaram devido à utilização de soluções com temperaturas abaixo de 75°C . Novamente, para compensar a deficiência de temperatura e na tentativa de amolecer a crosta, foi criado o procedimento de imergir as telas metálicas em solução cáustica dentro do filtro durante alguns dias sem circulação, procedimento esse chamado de hibernação.

Após a adoção do procedimento de lavagem das telas com controle da temperatura e hidrojateamento, os filtros que entraram em operação contribuíram para o decréscimo do perfil de resistência a filtração (ALCAN, 1993), como mostra a Figura 4.40. Além de não haver perda de produção, houve significativa economia de custo pela não necessidade de aquisição/substituição de novos conjuntos de telas.

Novamente ficou evidenciado que uma lavagem cáustica não será efetiva sem o rígido controle do trinômio temperatura/concentração cáustica/vazão. A variável tempo é função da qualidade desse trinômio de processo. A Figura 4.43 mostra a complementação do processo de limpeza da tela com hidrojateamento após a lavagem cáustica. A Figura 4.44 mostra o comportamento da resistência à filtração antes e após a adoção do procedimento de limpeza cáustica controlando a temperatura da solução.

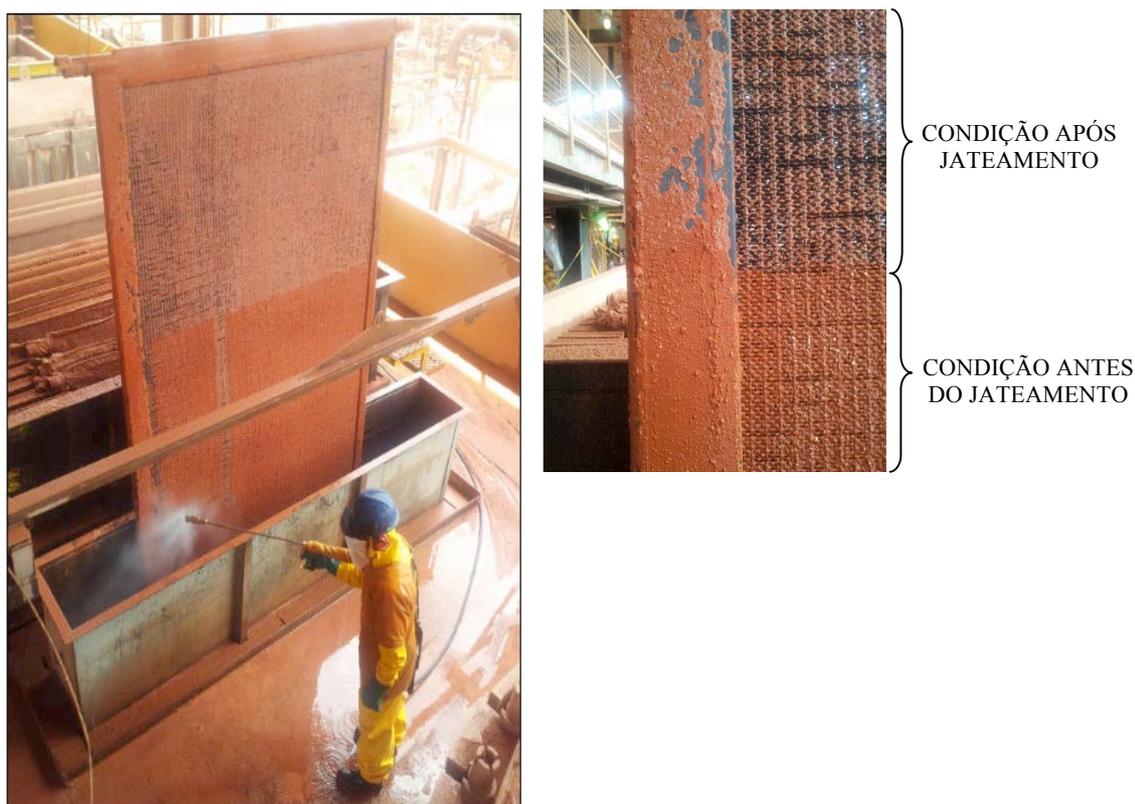


Figura 4.43 – Sequência fotográfica mostrando as condições da tela metálica após a lavagem cáustica de 18 horas e após o jateamento com água para retirada da crosta presente nos interstícios.

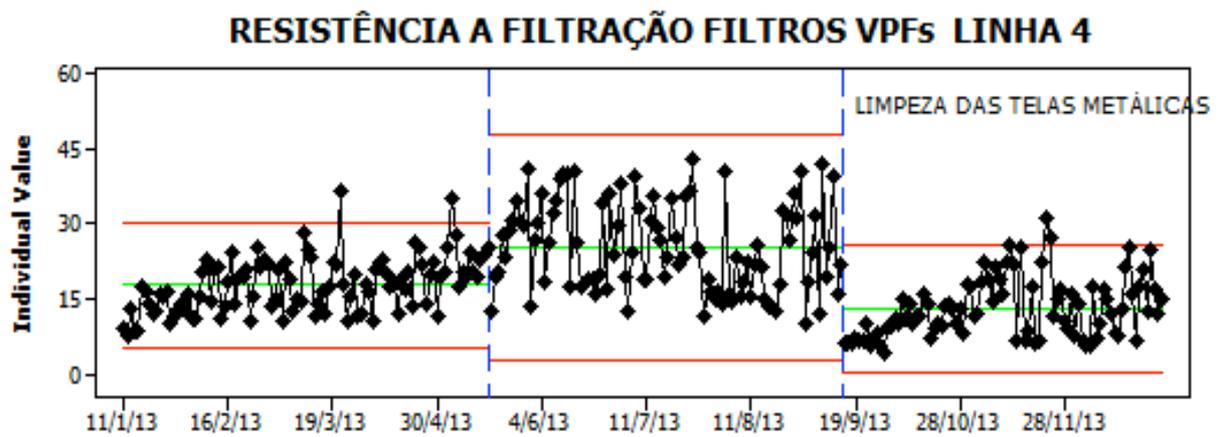


Figura 4.44 – Perfil da resistência a filtração da linha 4 no período de janeiro a dezembro de 2013, tendo como destaque o período de decréscimo da resistência a partir da segunda quinzena de setembro.

$$\text{Resistência a filtração} = \frac{\text{Pressão (kgf / cm}^2\text{)}}{\text{Vazão (m}^3\text{ / h)}} * 10^4 \quad (4.1)$$

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O controle da temperatura é de fundamental importância para eficiência da lavagem cáustica em uma planta Bayer. Se a temperatura da solução ficar muito abaixo de 75°C, haverá perda do controle da concentração cáustica, já que nestas condições ocorrerá a formação de compostos como o $C_4ACO_2H_{11}$, que consome soda e diminui significativamente a eficiência da solução.

Mesmo em rotinas de rejuvenescimento de tecidos onde a solução é preparada com a mistura soda virgem e água, o controle da temperatura é essencial devido a crosta presente no tecido ser predominantemente formada de hidrato de aluminato de cálcio (TCA). Por outro lado, deve-se levar em consideração que no sistema é adicionado permanentemente leite de cal ($Ca(OH)_2$) havendo formação de TCA.

Em rotinas de limpeza onde a solução é preparada com a mistura soda virgem e licor pobre, a capacidade de dissolução é significativamente menor. Nesse caso, o controle da temperatura torna-se ainda mais crítico.

Como a qualidade das soluções cáusticas na planta Hydro-Alunorte são monitoradas pela relação A/C, em ocorrendo decréscimo da temperatura ocorrerá perda de soda e uma falsa indicação de eficiência.

O estudo mostrou que não adiantará aumentar o tempo de lavagem como medida compensatória para o descontrole da temperatura. Tal ação, além de contribuir para a desconcentração cáustica da solução, comprometerá a disponibilidade do sistema.

Os testes em escala industrial mostraram que controlando rigorosamente a concentração cáustica e a temperatura da solução de lavagem, houve aumento (acima de 50%) na disponibilidade dos equipamentos. Esses resultados sinalizam para a necessidade de investimentos em trocadores de calor que garantam o aquecimento das soluções na especificação $80\pm 5^\circ C$.

O modelamento matemático da relação A/C é um recurso que poderá auxiliar as equipes de operação na avaliação da eficiência da solução de lavagem cáustica e na decisão de substituir as soluções em tempo hábil, diminuindo dessa forma a dependência analítica do laboratório.

REFERÊNCIAS

- ALCAN, Química do processo Bayer. Canadá, Curso Processo Bayer, 1993.
- AVELAR, A., FERREIRA E. e ANGÉLICA, R. S. (Vale), Ribeiro, T. (UFPA), Caracterização de TCA e Resíduos da Filtragem, 113185.05, Dezembro/2008.
- DONALDSON, D. J. Alumina Technology Course, 1999.
- FRANÇA, S. e MASSARINI, G. Separação Sólido-Líquido, CETEM, CT2002-146-00.
- FRANÇA, S. e BRAGA, P. F. A. (CETEM), ALDI J., MORAES J. e BORGES, A. Some Aspects of Tricalcium Aluminate Hexahydrate Formation on the Bayer Process, TMS 2010.
- GREAVES, M., HANDS, K. e WARD, J., N. Analysis Alumina Product (elements present and the particle size of the alumina product), M1494, 23/05/03.
- HILL R. C., GRIFFITHS W. E., JUDGE G. G. Econometria, 2003.
- KUMAR, M. e CARNEIRO, J. R. Curso Processo Bayer – Encrostamento e Remoção. Curso Alcan, Abril/1993.
- LEÃO, E. e SIQUEIRA, G. Manual de Processo da Precipitação, 2001.
- SILVA, D. Avaliação em Laboratório da Eficiência da Limpeza Cáustica para Crosta de Hidrato em Diferentes Condições de Temperatura, Concentração Cáustica com Agitação Constante, Hydro-Alunorte, 04/2011.
- WHITTINGTON, B. I. e CARDILE, C. M. The Chemistry of Tricalcium Aluminate Hexahydrate Relating to the Bayer Industry, Int. J. Miner. Process., 48 (1996), 21-38.
- MONTGOMERY, D. , C. Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade. Arizona State University, 2004.