



ADIÇÃO DE FILTRADO INDUSTRIAL NA PRECIPITAÇÃO DE HIDRATO DE ALUMINA NO PROCESSO BAYER*

Roberto Seno Junior¹
Rodrigo Aparecido Moreno²
Thiago Teixeira Franco³
Alexandre Rezende de Freitas⁴
Eduardo Marchioni Escobar⁵

Resumo

A precipitação é uma etapa de extrema importância na produção de alumina por influenciar diretamente em vários indicadores de performance, como produtividade, consumo de vapor, estabilidade da planta e muitos outros. Esse processo tem como força motriz a supersaturação de alumina no licor Bayer, que é a diferença entre a concentração de alumina no licor e a sua concentração de equilíbrio. A concentração cáustica no licor impacta a supersaturação. Foi identificada a oportunidade de adição do filtrado da filtração de hidrato (H₂) no início da precipitação, aumentando a supersaturação de alumina no licor Bayer. Para a mesma produção de alumina, os resultados obtidos foram o aumento da produtividade, aumento da concentração de sólidos no circuito, além da diminuição de licor circulante na refinaria. Este último, por sua vez, influencia diretamente no consumo de vapor da planta, o que implica na redução do uso de gás natural.

Palavras-chave: Precipitação; Hidrato de alumina; Supersaturação; Produtividade; Consumo de vapor.

INDUSTRIAL FILTRATE ADDITION INTO THE BAYER ALUMINA HYDRATE PRECIPITATION

Abstract

Precipitation process is a step of major importance in alumina production, as it has direct impact on several refinery performance indicators, like precipitation yield, vapor consumption, plant stability and others. The alumina supersaturation, that is the difference between the alumina concentration in the liquor and its equilibrium concentration, is a huge driving force in the precipitation process. The liquor caustic concentration interferes in the supersaturation value. The addition of the filtrate of hydrate filtration (H₂) at the beginning of precipitation process, is a great opportunity to increase the alumina supersaturation. For the same alumina production, the benefits of operating the precipitation with higher alumina supersaturation were elevated yield and solids concentration in the precipitation, besides lower refinery liquor flow. The plant steam consumption (and consequently the natural gas consumption) is directly influenced by the refinery liquor flow.

Keywords: Precipitation; Alumina hydrate; Supersaturation; Yield; Steam consumption.

¹ Engenharia Química, Engenheiro Químico, Gerente de Tecnologia Alumina, Tecnologia da Alumina, Votorantim Metais / Cia. Brasileira de Alumínio, Alumínio, São Paulo, Brasil.

² Química, Bacharel, Consultor de Processos, Tecnologia da Alumina, Votorantim Metais / Cia. Brasileira de Alumínio, Alumínio, São Paulo, Brasil.

³ Engenharia Química, Engenheiro Químico, Engenheiro de Processos, Tecnologia da Alumina, Votorantim Metais / Cia. Brasileira de Alumínio, Alumínio, São Paulo, Brasil.

⁴ Engenharia química, Engenheiro Químico, Engenheiro de P&D, Tecnologia da Alumina, Votorantim Metais / Cia. Brasileira de Alumínio, Alumínio, São Paulo, Brasil.

⁵ Química, Mestre, Consultor de Processos, Tecnologia da Alumina, Votorantim Metais / Cia. Brasileira de Alumínio, Alumínio, São Paulo, Brasil.

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

A Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) do grupo Votorantim, localiza-se em Alumínio, 74 km de São Paulo e é a maior fábrica integrada de alumínio no mundo. Com início das operações em 1955, a CBA possui refinaria de alumina, redução eletrolítica, fundição e transformação plástica, além de três sites de mineração no estado de Minas Gerais. Atualmente, sua produção anual é de 0,475 Mt de alumínio primário.

A Precipitação é uma das últimas etapas do processo Bayer de uma refinaria de alumina. Tal processo pode ser dividido em duas partes, popularmente conhecidas como área vermelha e área branca. Resumidamente, na área vermelha ocorre a dissolução em solução cáustica do óxido de alumínio tri-hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) existente no minério de bauxita e a separação dos resíduos do processo; e na área branca, ocorre a precipitação do óxido hidratado e posteriormente a remoção das moléculas de água da estrutura desse óxido (etapa seguinte ao processo Bayer chamada calcinação), gerando o composto conhecido como alumina (Al_2O_3).

O processo de Precipitação é uma etapa de considerável importância na produção de alumina, pois tem impacto direto em vários indicadores de desempenho de uma refinaria, como por exemplo, na produtividade, no consumo de vapor, na estabilidade da planta, dentre outros.

2 PROCESSO

A bauxita das minerações passa pelo processo de moagem a úmido, para diminuição de sua granulometria e depois a polpa formada segue para baterias de trocadores de calor onde sofre aquecimento. Em seguida, esta polpa de bauxita aquecida é enviada a tanques reatores de baixa pressão onde o principal objetivo é a dissolução da sílica reativa e sua posterior precipitação em forma de DSP (Desilication Product).

O processo subsequente pode ser visto no fluxograma simplificado na figura 1. A polpa resultante segue para reatores pressurizados que recebem soda de ataque, principal insumo do processo Bayer, responsável pela digestão da alumina tri-hidratada ou gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) do minério, transformando-a em aluminato de sódio (NaAlO_2) que permanece na fase aquosa. A suspensão resultante, a uma temperatura de aproximadamente 144°C passa por tanques flashes onde sofrem perda de vapor para trocadores de calor (os mesmos que aquecem a soda de ataque) e conseqüente resfriamento para aproximadamente 102°C.

* *Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

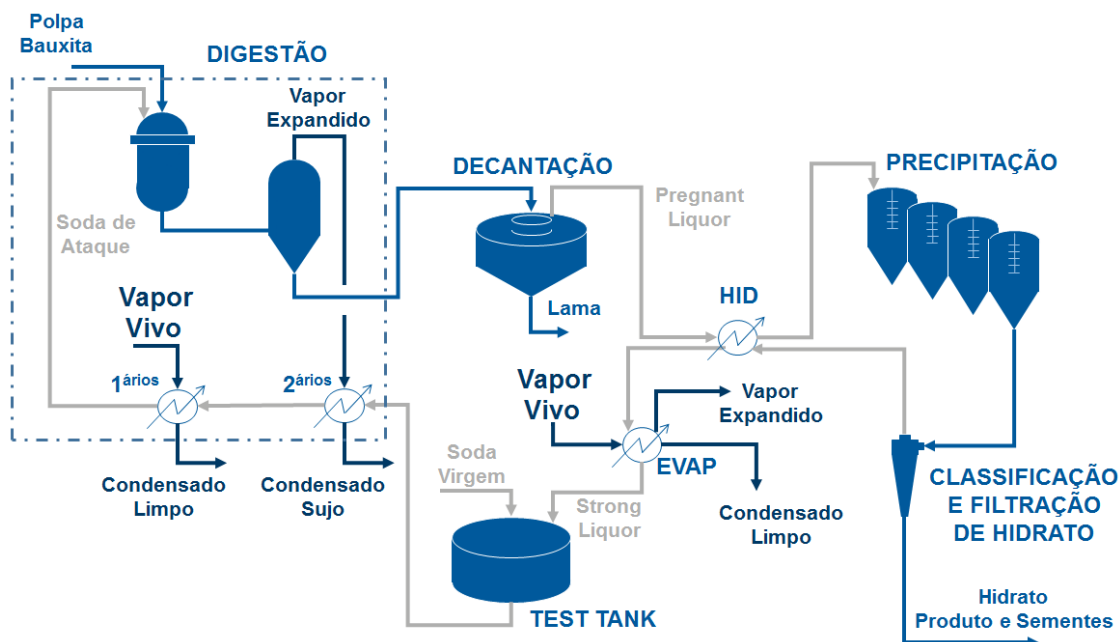


Figura 1. Fluxograma simplificado.

A partir disso, a suspensão segue para um extenso circuito de separação sólido-líquido, com classificadores de areia, decantadores e filtros rotativos, com o objetivo de separar os principais rejeitos do processo como a areia e a lama e recuperar a soda contida nos mesmos.

A parte líquida, separada no overflow do primeiro decantador passa por filtração e é enviada a um sistema de resfriamento, chamado HIDs (High Interchange Departments) de tanques flash e trocadores de calor. Já resfriado, o aluminato de sódio é bombeado aos tanques de precipitação onde a cristalização do hidrato de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ocorre. A suspensão resultante segue para um sistema de classificação, onde separa-se o produto final das sementes grossas e finas, as quais retornam ao processo de precipitação. Ambos produtos e sementes passam por etapa de filtração para recuperação do licor de teor cáustico.

Este licor passa pelos trocadores de calor dos HIDs, onde é aquecido. Parte dele segue para tanques de estocagem (*test tanks*) e parte segue para um sistema de evaporação. Nesse sistema, usa-se vapor vivo para aumentar a temperatura do licor, ocorrendo assim expansão de vapor e concentração do teor cáustico. Este licor concentrado é bombeado aos *test tanks*.

Após os *test tanks*, há a correção do teor cáustico do licor, acrescentando-se soda virgem no processo. Essa composição origina a soda de ataque que segue aos trocadores secundários da digestão, os quais aproveitam o vapor expandido dos tanques flash. Logo após, a soda de ataque segue aos trocadores primários da digestão que utilizam vapor vivo para que a temperatura nos reatores pressurizados atinja 144°C . A soda de ataque segue aos reatores juntamente com a polpa de bauxita, fechando o circuito de licor.

2.1 Produção de Vapor

A produção de vapor na refinaria de alumina da CBA ocorre através de 6 caldeiras. Três delas de menor capacidade (35 t/h) queimam óleo e as outras três podem

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



queimar óleo ou gás natural, com capacidades de produção de 60, 80 e 93 t/h de vapor.

O vapor gerado é consumido nas unidades de digestão e na unidade de evaporação, como ilustrado na Figura 1 e sua quantidade depende do volume circulante de licor no sistema.

2.2 Precipitação

A precipitação é o processo de cristalização do hidrato de alumina no meio cáustico, representada pela reação a seguir:



O *driving force* da precipitação do hidrato é a supersaturação, quimicamente representado pela diferença entre a concentração de alumina no licor (a) e a concentração de equilíbrio de alumina (a^*), a qual é fortemente influenciada pela concentração cáustica do meio.

A cinética da precipitação pode ser expressa pela taxa de crescimento linear (G) dos cristais de hidrato:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_g \cdot f(S)$$

Onde, L é o tamanho característico dos cristais, K_g é a constante de crescimento e S é a supersaturação. A constante de crescimento é influenciada pela temperatura (T) de acordo com a equação de Arrhenius:

$$K_g = k \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Onde, E é energia de ativação da reação de precipitação. Muitos modelos de correlação já foram publicados:

Tabela 1 - Exemplos de modelos cinéticos de precipitação de hidrato [1-4]

Fonte	Modelo	E (kJ/mol)
White and Misra [1]	$K_g \cdot (a - a^*)^2$	60 ± 6
King [2]	$K_g \cdot \left(\frac{a-a^*}{FC}\right)^2$	53
White and Bateman [3]	$\frac{K_g}{\sqrt{C}} \cdot \left(\frac{a-a^*}{c}\right)^2$	71 ± 7
Veesler and Boistelle [4]	$K_g \cdot \left(\frac{a}{a^*} - \beta_c\right)^g$	121

Os modelos propostos e a prática indicam que a supersaturação e o teor cáustico do meio têm relação inversa.

3 DESENVOLVIMENTO

A produção de alumina no processo Bayer pode ser calculada através da seguinte fórmula:

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

$$\text{Produção}_{\text{alumina}} = \text{Vazão}_{\text{aluminato}} \cdot \text{Yield}_{\text{precipitação}}$$

Onde, *Yield* é a produtividade nos tanques de precipitação e depende de inúmeros fatores, como o teor cáustico da vazão de entrada, a relação entre alumina e teor cáustico no licor, temperatura de entrada, volume disponível dos tanques, carga de sementes, dentre outros. O *Yield* é calculado da seguinte maneira:

$$\text{Yield}_{\text{precipitação}} = \text{TC}_{\text{entrada}} (A/C_{\text{entrada}} - A/C_{\text{saída}})$$

Onde, *TC* é o teor cáustico e *A/C* é a relação entre a concentração de alumina e o teor cáustico da fase líquida.

3.1 Adição de Filtrado Industrial na Precipitação

Após a separação do produto final das sementes no primeiro estágio de classificação por hidrociclones, o hidrato é enviado à filtração de produto (H2) que consiste em dois estágios de filtros horizontais.

O filtrado do segundo estágio, contém um valor de cáustico bem menor que o licor do início da precipitação. Dessa forma, foi levantada a oportunidade de adição desse filtrado no tanque de repolpeamento de semente fina, que é enviada para os primeiros tanques da precipitação, os aglomeradores.

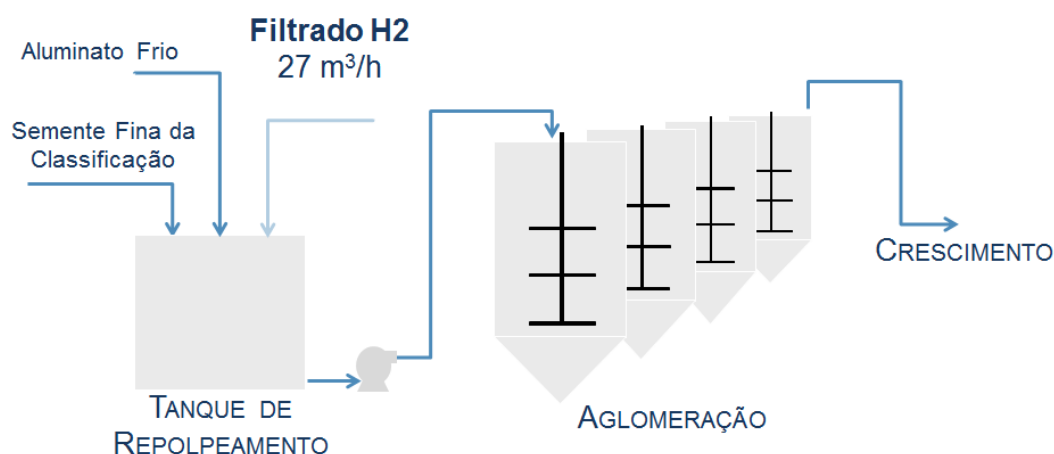


Figura 2. Adição de Filtrado no Início da Precipitação.

O princípio dessa ação é a diminuição do teor cáustico resultante na aglomeração, que por sua vez resultará na diminuição do valor de alumina de equilíbrio no licor (a^*), aumentando a supersaturação ($a - a^*$) em toda a cadeia de precipitação (que pode conter um total de 75 tanques inseridos), além de influenciar na cinética de reação de acordo com item anterior.

Através de modelagem do processo, através do software SysCAD [5], foi possível comprovar o aumento em produtividade e produção da precipitação pela adição do fluxo desse filtrado na fase de aglomeração.

Dessa maneira, através de simples manobras de tubulações, esta modificação de processo começou a ser aplicada.

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



4 RESULTADOS

O cenário no momento da adição do filtrado, era de produção de 2400 t/dia de alumina e produtividade de 67,0 g/L. Ao final, obteve-se ganho de 2,3 g/L de produtividade, ou seja, ela aumentou para 69,3 g/L.

Para estimar o ganho de projeto com a modificação de processo, mantendo-se a mesma produção e considerando que a produção de vapor é feita inteiramente através de gás natural, alguns fatores foram levados em consideração:

- 1) **Consumo Médio de Vapor** = 0,112 t vapor / m³ licor
- 2) **Eficiência Média das Caldeiras** = 14,4 kg vapor / m³ gás
- 3) **Preço do Gás Natural** = 1,02 R\$/m³ gás

4.1 Cálculo do Impacto Financeiro

De acordo com a equação de produção de alumina do item 3, calcula-se a vazão de aluminato frio na precipitação, nas duas situações:

$$Vazão_{aluminato} \left(\frac{m^3}{h} \right) = \frac{1000}{24} \cdot \frac{Produção_{alumina} \left(\frac{t}{h} \right)}{Yield_{precipitação} \left(\frac{g}{L} \right)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Vazão_{aluminato} \text{ Antes do Projeto} = \frac{1000}{24} \cdot \frac{2400 \text{ t/dia}}{67,0 \text{ g/L}} = 1493 \text{ m}^3/h \\ Vazão_{aluminato} \text{ Depois do Projeto} = \frac{1000}{24} \cdot \frac{2400 \text{ t/dia}}{69,5 \text{ g/L}} = 1443 \text{ m}^3/h \end{array} \right.$$

Dessa maneira, a diminuição no fluxo de licor circulante na planta é:

$$Diferença \text{ de Fluxo de Licor} = \frac{Vazão_{aluminato}}{\text{Antes do Projeto}} - \frac{Vazão_{aluminato}}{\text{Depois do Projeto}} = 1493 - 1443 = 50 \text{ m}^3/h$$

e a diminuição no consumo de vapor:

$$Diminuição \text{ do Consumo de Vapor} = \frac{Diferença \text{ de Fluxo de Licor}}{\text{Consumo Médio de Vapor}} = 50 \frac{m^3}{h} \cdot 0,112 \frac{t}{m^3} = 5,55 \frac{t \text{ vapor}}{h}$$

Com isso, calcula-se a diminuição do consumo de gás natural nas caldeiras:

$$Diminuição \text{ do Consumo de Gás nas Caldeiras} = \frac{Diminuição \text{ do Consumo de Vapor}}{Eficiência \text{ Média das Caldeiras}}$$

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



$$\text{Diminuição do Consumo de Gás nas Caldeiras} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{t}} \cdot \frac{5,55 \frac{\text{t vapor}}{\text{h}}}{14,4 \frac{\text{kg vapor}}{\text{m}^3 \text{ gás}}} = 385,3 \frac{\text{m}^3 \text{ gás}}{\text{h}}$$

A partir desse valor é possível calcular a economia no consumo de gás natural e o ganho de projeto anualizado:

$$\text{Economia no Consumo de Gás Natural} = \frac{\text{Preço do Gás Natural} \cdot \text{Diminuição do Consumo de Gás nas Caldeiras}}{\text{Produção}_{\text{alumina}}}$$

$$\text{Economia no Consumo de Gás Natural} = \frac{1,02 \frac{\text{R\$}}{\text{m}^3 \text{ gás}} \cdot 385,3 \frac{\text{m}^3 \text{ gás}}{\text{h}} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{dia}}}{2400 \frac{\text{t Alumina}}{\text{dia}}} = 3,93 \frac{\text{R\$}}{\text{t Alumina}}$$

$$\text{Ganho Anual} = 3,93 \frac{\text{R\$}}{\text{t Alumina}} \cdot 2400 \frac{\text{t Alumina}}{\text{dia}} \cdot 365 \frac{\text{dia}}{\text{ano}}$$

$$\text{Ganho Anual} = \text{R\$ } 3.098.290,37/\text{ano}$$

5 CONCLUSÃO

A precipitação é um processo de mecanismos complexos e a partir do conhecimento de sua teoria, estratégias de controle e melhoria de processo torna-se oportunidades para a diminuição do *cash cost* do produto final, no caso a alumina.

Com simples manobras de tubulações, foi possível aumentar a supersaturação na cadeia de precipitação através da adição de um filtrado industrial no início desse processo. Por conta disso, a produtividade da precipitação aumentou 2,3 g/L e foi possível diminuir o fluxo de licor da planta em 50 m³/h, mantendo-se a mesma produção de 2400 t/dia de alumina.

Conseqüentemente, o consumo de gás natural para produção de vapor foi reduzido, o que correspondeu a um ganho anual de aproximadamente R\$ 3 milhões.

REFERÊNCIAS

- 1 Misra C, White ET. Kinetics of Crystallization of Aluminium Trihydroxide from Seeded Caustic Aluminate Solutions. Chemical Engineering Progress Series 67. 1970;110:53-65.
- 2 King WR. Some Studies in Alumina Trihydrate Precipitation Kinetics. Light Metals. 1973;2:551.
- 3 White ET, Bateman SH. Effect of Concentration on the Growth Rate of Al(OH)₃ Particles. Light Metals; 1988;vol:157-162.
- 4 Veessler S, Boistelle R. About Supersaturation and Growth Rates of Hydragillite Al(OH)₃ in Alumina Caustic Solutions. Journal of Crystal Growth. 1993;130:411-415.
- 5 Kenwalt SysCAD. Software de simulação de processos.

* Contribuição técnica ao 35º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 29º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 13 a 15 de agosto de 2014, São Paulo, SP, Brasil.