

EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE SÍLICA REATIVA NA REFINARIA DE ALUMINA DA VOTORANTIM METAIS/CBA¹

Rodrigo Augusto Carvalho dos Santos²
Roberto Seno Júnior³
André Luiz Arantes⁴
Daniel Cavichioli⁵
Marco Aurélio Moura⁶
Wagner Luiz da Silva Guerra⁷
Daniel Soares⁸
Rodrigo Aparecido Moreno⁹
Cristiane Yahara Seko¹⁰

Resumo

Durante alguns meses do ano de 2010 o teor de sílica reativa no minério alimentado na refinaria de alumina da Votorantim Metais/CBA caiu 25%. Esta variação causou uma redução da eficiência do processo de dessilicação. Devido a isso, a incidência de incrustações nos equipamentos e tubulações da refinaria aumentou significativamente, principalmente naqueles que operam com temperaturas elevadas. Além disso, houve uma maior taxa de precipitação de alumina no circuito de espessamento/ lavagem de lama vermelha e filtração de licor. No presente trabalho, mostraremos os estudos realizados e as ações tomadas para entender e solucionar os problemas causados pela perda de eficiência na etapa de dessilicação. Entre estas: a adição de leite de cal e o aumento da temperatura da pasta nos tanques de dessilicação.

Palavras-chave: Sílica reativa; Dessilicação; Taxa de precipitação de alumina.

EFFECT OF REDUCTION OF REACTIVE SILICA CONTENT AT ALUMINA REFINERY OF VOTORANTIM METAIS/CBA

Abstract

During some months of 2010 the reactive silica content in the mineral fed in the Alumina Refinery of Metals Votorantim/CBA fell 25%. This variation caused a efficiency reduction of dessilication process. Due to this, the incidence of scales in equipments and piping in Refinery increased a lot, mainly in those which operate at high temperatures. Besides this, there was a larger rate of Alumina precipitation in the circuit of settler/ washer of red mud and liquor filtration. In this current work, we showed the studies carried out and the actions taken to understand and solve the problems caused by loss of efficiency in the dessilication stage. As will as the addition of slaked lime in the dessilication tanks and the liquor stabilizes in the mud washing circuit.

Key words: Reactive silica; Dessilication; Precipitation ratio of alumina.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Engenheiro Químico, Engenheiro de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Gerente de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁴ Técnico Químico, Especialista de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁵ Engenheiro Químico, Engenheiro de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁶ Técnico Metalúrgico, Especialista de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁷ Técnico Químico, Especialista de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁸ Técnico Metalúrgico, Especialista de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

⁹ Químico, Consultor químico, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

¹⁰ Engenheira Química, Engenheira de processo, Votorantim Metais, Alumínio, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Processo Bayer

O óxido de alumínio é a principal matéria-prima para a produção de alumínio metálico através do processo Hall-Héroult. A rota comercial mais comum para a produção de óxido de alumínio, também conhecido como alumina, é o chamado Processo Bayer.

A principal matéria-prima utilizada no Processo Bayer é a bauxita. A bauxita é um composto formado por vários minerais, sendo que os principais são os óxidos de alumínio, (mono ou tri hidratados), óxidos de ferro, principalmente hematita e goetita, óxidos de titânio e silicatos.

No Processo Bayer, o óxido de alumínio hidratado é solubilizado em uma solução de aluminato de sódio e soda cáustica, conhecido como Licor Bayer, em alta temperatura. O tipo de óxido de alumínio hidratado é determinante para as condições em que a dissolução deverá ocorrer. Os óxidos mono-hidratados, conhecidos como boemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e diásporo ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), necessitam de condições mais severas para sua dissolução, isto é, a mesma ocorre em temperaturas e concentrações cáusticas mais elevadas. No caso do óxido tri-hidratado, conhecido como gibsita, a dissolução ocorre em condições mais brandas. A CBA utiliza a bauxita “gibsítica”.

As reações que representam a dissolução do óxido de alumínio tri hidratado são:



Após a dissolução do óxido de alumínio, o licor Bayer, supersaturado em alumina, é separado de seu resíduo insolúvel, conhecido como lama vermelha. Esta separação ocorre através de sedimentação gravimétrica. Esta separação ocorre em decantadores atmosféricos, comumente chamados de espessadores. Como a solubilização do óxido de alumínio hidratado ocorre em temperatura e pressão superiores às ambientes, é necessário despressurizar a suspensão de licor e lama antes de enviá-la ao espessador. Esta despressurização é feita através de um conjunto de vasos de expansão e trocadores de calor que reaproveitam a energia para a própria etapa de solubilização.

No espessador, a lama vermelha é separada rapidamente do licor e este segue para uma etapa de filtração de polimento (Filtração de Licor), de forma a reter as partículas sólidas mais finas residuais. A lama, por sua vez, passa por uma série de outros decantadores e filtros para recuperação de soda cáustica e alumina, antes de ser enviada para o depósito de resíduo (barragem de lama vermelha).

O licor livre da lama residual é resfriado em outra unidade de reaproveitamento de energia, composta também por trocadores de calor e vasos expansores, como forma de elevar a supersaturação, e é enviado para a etapa de precipitação.

Na precipitação, a alumina que está supersaturada no licor Bayer é precipitada na forma de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conforme o sentido inverso da reação descrita na Equação 1. O processo é realizado através de sementeira, normalmente em dois estágios. A etapa de precipitação é responsável pela produtividade da refinaria de alumina e por importantes parâmetros da qualidade da alumina como teor de sódio, resistência e distribuição do tamanho de partículas do produto final.

O hidróxido de alumínio precipitado é separado em diferentes tamanhos através de hidrociclones, sendo que as frações menores retornam como sementes para a precipitação e as frações maiores serão calcinadas para eliminação das três moléculas de água, obtendo-se dessa forma o óxido de alumínio ou alumina ⁽¹⁾.

1.2 Aquecimento de Pasta e Tanques de Dessilicação

O sistema de aquecimento de pasta possui duas séries de baterias de trocadores de calor, que tem como objetivo principal aumentar a temperatura da pasta para aproximadamente 95°C. O não atingimento dessa temperatura na alimentação dos tanques de pasta promove uma perda de eficiência da reação de dessilicação (DSP - Produto de Dessilicação) e é necessário um aumento da temperatura da soda de ataque na entrada dos reatores da digestão, com isso aumenta a taxa de precipitação da sílica nos trocadores de calor reduzindo o tempo de vida dos mesmos.



Figura 1. Área do aquecimento de pasta.

Os tanques de dessilicação recebem a pasta aquecida proveniente do sistema de aquecimento de pasta e tem como objetivo promover a reação de dessilicação para extrair a maior porcentagem de sílica solúvel da pasta e conseqüentemente do Licor Bayer, evitando a desestabilização do licor (aumento a perda de alumina na digestão), aumento da sílica (impureza) no óxido de alumínio prejudicando a qualidade da Alumina e o aumento da taxa de precipitação de sílica (crostas) nos trocadores de calor de vapor vivo, reduzindo a eficiência de troca térmica nos trocadores de calor da unidade de evaporação e nas unidades da digestão.

Os tanques trabalham em série para aumentar o tempo de residência que é uma variável importante para a eficiência da reação ⁽¹⁾.

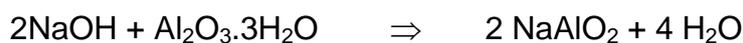


Figura 2. Área dos tanques de dessilicação.

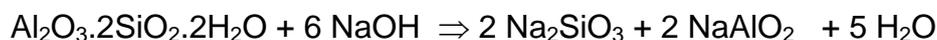
1.3 Digestão

Bauxita tri-hidratada, chamada de gibsita, se dissolve facilmente em solução a 10% de hidróxido de sódio em temperaturas abaixo de 150°C. As condições dentro do digestor (temperatura, concentração e pressão) variam de acordo com as propriedades do minério da bauxita a ser utilizada.

As reações químicas são rápidas:



Junto com a baixa dissolução da kaolinita (sílica reativa):



A digestão é uma área composta de autoclaves, que são vasos de pressão com um sistema de agitação para homogeneizar e fazer circular a suspensão dentro da autoclave.

O tempo de residência dentro de cada autoclave varia de acordo com a vazão de material sendo alimentado a ela, porém em média o tempo de residência de cada autoclave é de 8 minutos.

Na digestão é feito o ataque da bauxita (pasta densa) pela soda cáustica (soda de ataque) a 145°C e a 7 kgf/cm².

O composto formado nesta reação é chamado de Aluminato de Sódio. Para que seja atingida a temperatura de digestão requerida, é necessário que a soda de ataque a ser introduzida seja aquecida a uma temperatura de aproximadamente 170°C. Este aquecimento é feito nos FAD's (*Flash After Digestion* ou Expansão Após a Digestão) O FAD é composto de 03 ou 04 *flash tanks* ou expansores e sete trocadores de calor.

Sua função principal é resfriar o aluminato que deixa os expansores, para que este aluminato possa ser mantido a pressão atmosférica sem que o líquido entre em ebulição (principalmente na decantação) e aquecer a soda de ataque proveniente da precipitação para que se possa atingir a temperatura de digestão requerida. O processo de digestão e expansão pode ser visualizado na Figura 3 ⁽²⁾.

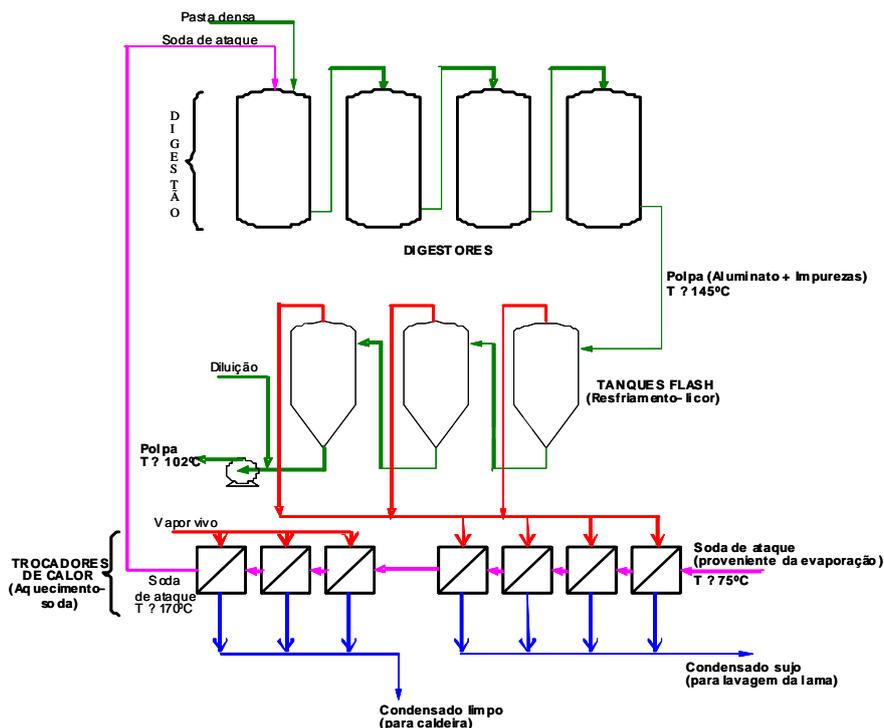


Figura 3. Fluxo da área da digestão.

1.4 Circuito de Espessamento e Lavagem de Lama Vermelha

As etapas de espessamento e lavagem de lama (denominada de decantação) são realizadas em decantadores com o auxílio de floculantes sintéticos. O objetivo principal do espessamento é separar a lama vermelha do licor, garantindo uma boa clarificação do mesmo.

A desestabilização do licor na área de espessamento gera um aumento da perda de alumina nos decantadores, na qual, ocorrerá uma queda da eficiência de produção da planta. Este fato gera um aumento do custo devido ao maior consumo de bauxita (matéria-prima) na refinaria.



Figura 4. Área da decantação de lama vermelha.

1.5 Filtração de Licor

O licor clarificado proveniente do *overflow* do espessador, supersaturado em alumina, deve ser purificado antes de ser enviado à etapa de precipitação. As partículas de lama, contendo principalmente ferro e silício, presentes no licor, mesmo com concentração da ordem de partes por milhão (ppm), contaminam a alumina produzida e comprometem a qualidade final do produto.

Dessa forma, faz-se necessária a filtração de licor, chamada também de filtração de segurança ou de polimento. Na CBA são utilizados filtros do tipo VPF (*Vertical Pressure Filter*). Estes filtros operam com um auxiliar de filtração, TCA (no português, Aluminato Tri Cálcico), injetado diretamente na alimentação dos mesmos durante todo o ciclo de filtração.

A desestabilização do licor na área da Filtração de Licor pode provocar uma auto-precipitação de alumina nos filtros, que combinado com a sílica, forma pedras que acabam furando os tecidos e reduzindo o tempo de vida dos mesmos. Este fato gera um aumento do consumo de tecido na filtração, bem como, pode tornar a filtração de licor um gargalo da refinaria comprometendo a produção e prejudicando a pureza do óxido de alumínio.



Figura 5. Área da filtração do licor.

1.6 Dessilicação

O óxido de silício amorfo presente na bauxita, na forma de kaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado como sílica reativa, também é dissolvido nestas condições de digestão, formando silicato de sódio. Após dissolução e supersaturação da solução de processo com o silicato, precipita na forma de um óxido triplo de sódio, alumina e sílica, denominado DSP (Produto de Dessilicação). Uma forma de maximizar a conversão da kaolinita em DSP e minimizar os efeitos desta na digestão, é realizar o processo de dessilicação da pasta, que consiste em manter a pasta (bauxita + soda + cal) sob a temperatura de 95 °C, com tempo de residência de 8 horas e elevada concentração de semente de DSP (através de elevada sílica reativa ou fazendo reciclo da pasta), isto garante, em média, 60% de conversão da kaolinita em DSP ⁽³⁾.

A dissolução é necessária para supersaturar o líquido para um ponto onde o DSP formado atua como semente para precipitar o DSP. O DSP formado sob as condições da dessilicação são predominantemente hidroxisodalita com baixa sílica (Hidrogarnet - TCAS, se a cal estiver presente) ⁽⁴⁾.

Formas do DSP ⁽⁴⁾:

- baixa temperatura de digestão (≈ 145°C); e
- hidroxisodalita (HS) $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot m\text{Na}_2\text{X} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, também mostrada como $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}_2\text{X})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$.

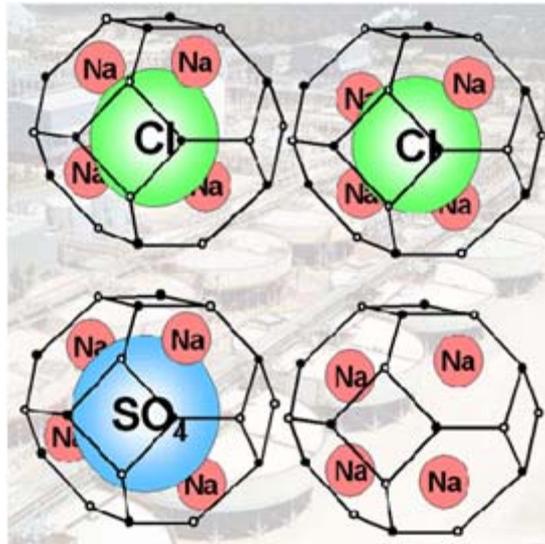
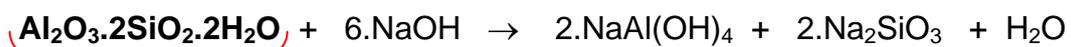


Figura 6. Estrutura da hidroxisodalita.. ⁽⁵⁾

Reação da sílica reativa em DSP (Sodalita) ⁽⁴⁾:



Sílica Reativa



DSP

Efeito da temperatura na dessilicação (Figura 7).

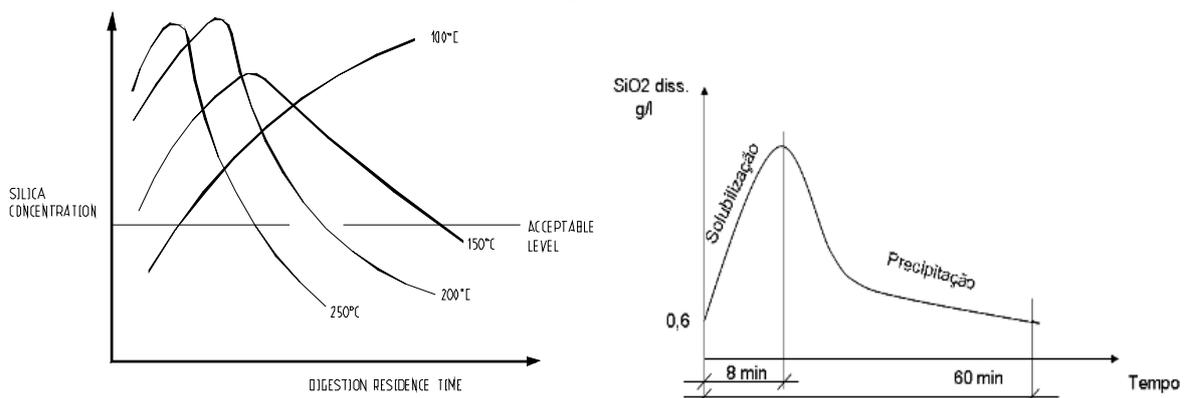


Figura 7. Comportamento da concentração da sílica no licor x tempo. ⁽³⁾

Efeito do teor de sílica reativa na dessilicação.

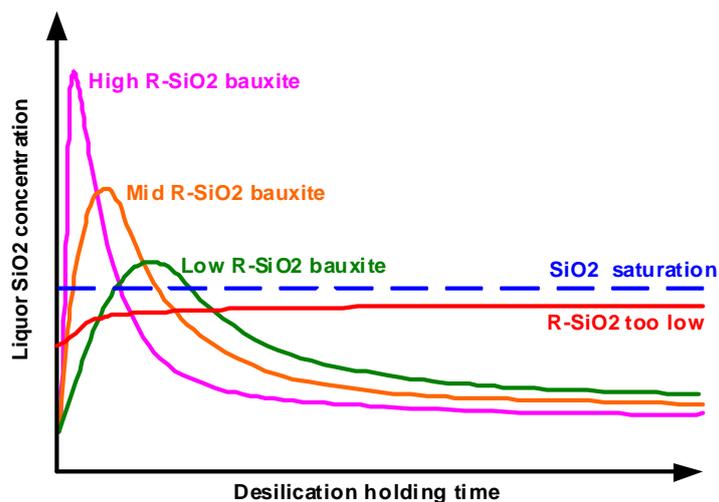


Figura 8. Influência do teor de sílica reativa na concentração de sílica solúvel no licor.⁽³⁾

2 ANÁLISE DO PROBLEMA

A partir do mês de maio de 2009 a Refinaria Alumina da Companhia Brasileira de Alumínio - CBA (atual Votorantim Metais) começou a receber uma bauxita com um menor teor de sílica reativa, conforme gráfico abaixo. Com isso, a refinaria começou a ter problemas com o aumento da SiO₂ solúvel no licor devido a redução da eficiência da reação de dessilicação, aumentando a perda de alumina na digestão (desestabilização do licor), aumento da perda de alumina na decantação (aumento da formação de crostas nos decantadores), aumento da perda de alumina na filtração de segurança (formação de pedras) e redução da eficiência de troca térmica dos trocadores primários da refinaria.

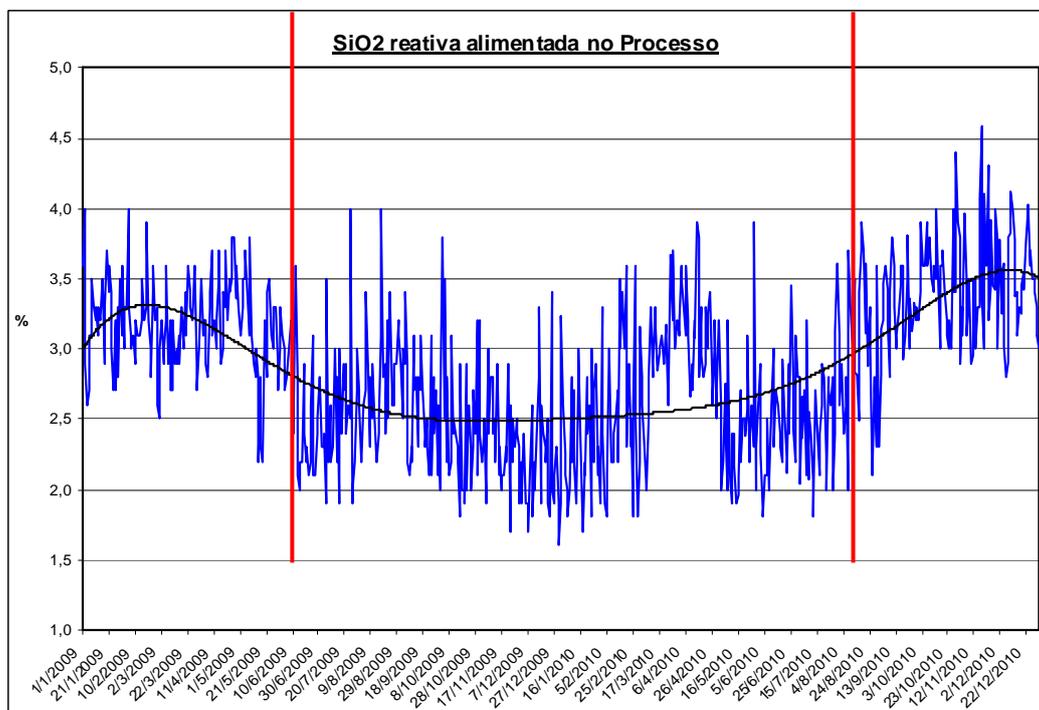


Figura 9. SiO₂ reativa alimentada no processo.

2.1 Comportamento da SiO₂ Solúvel

Com a redução da sílica reativa alimentada no processo e/ou o aumento do módulo da bauxita, a eficiência da reação de dessilicação diminui devido a redução da quantidade de massa de sílica reativa, ou seja, menor quantidade de semente para aumentar a velocidade da reação para a formação do DSP. Como consequência se extrai uma menor quantidade de SiO₂ do licor, aumentando a concentração da sílica solúvel no licor.

$$\text{Módulo} = \frac{Al_2O_3 \text{ aproveitável}}{SiO_2 \text{ reativa}}$$

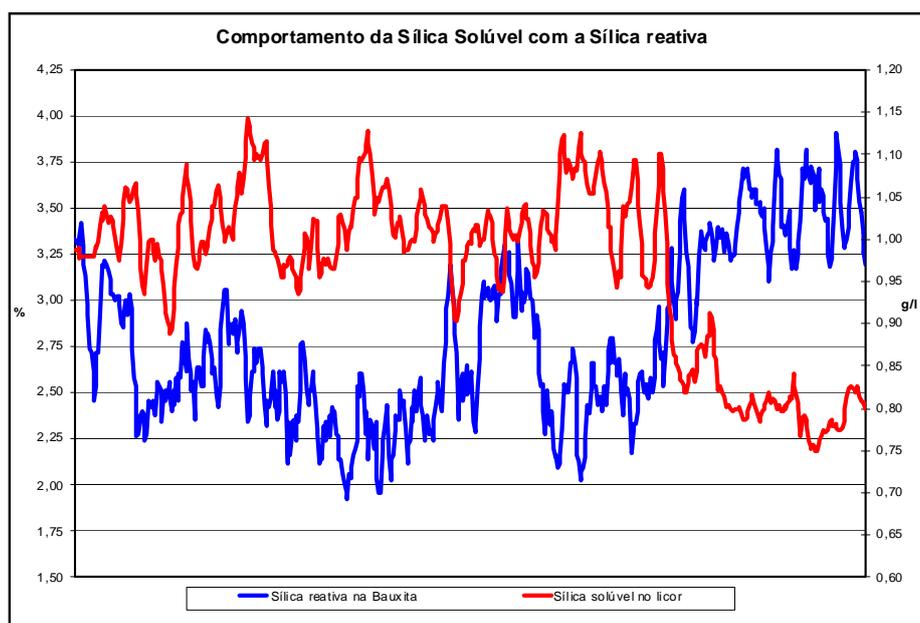


Figura 10. Comportamento da sílica solúvel no licor com a sílica reativa.

Para verificar a relação entre a sílica reativa e o módulo da bauxita com a sílica solúvel no licor foi realizada uma análise estatística (Figuras 11 e 12).

Correlations: Sílica solúvel licor; SiO₂ reativa

Pearson correlation of Sílica Solúvel Licor and SiO₂ reativa = -0,741
P-Value = 0,000

Figura 11. Teste de Correlação entre a Sílica Solúvel no Licor e a Sílica Reativa.

Correlations: Sílica solúvel licor.; Módulo Bauxita

Pearson correlation of Sílica Solúvel Licor. and Módulo Bauxita = 0,718
P-Value = 0,000

Figura 12. Teste de Correlação entre a sílica solúvel no Licor e o Módulo da Bauxita.

Como o valor P (P-Value) foi igual a 0,000 nas duas correlações, que indica que há uma forte correlação entre os dados, foi determinado um modelo de regressão linear apresentado na Figura 13.

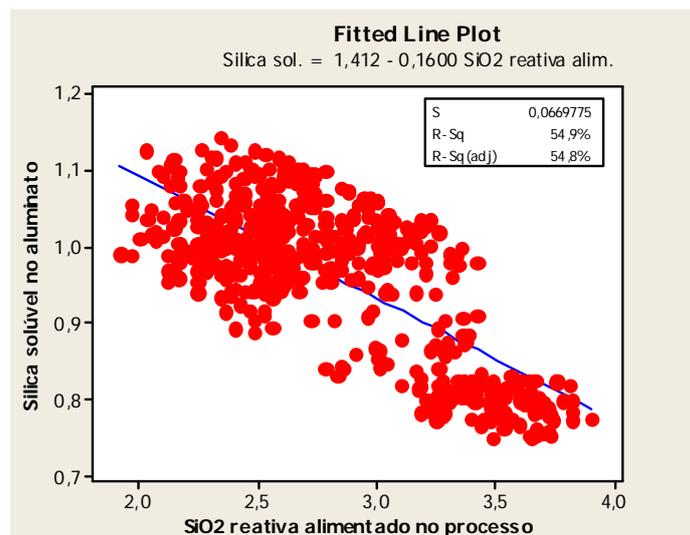


Figura 13. Correlação linear entre a sílica solúvel no licor e a sílica reativa.

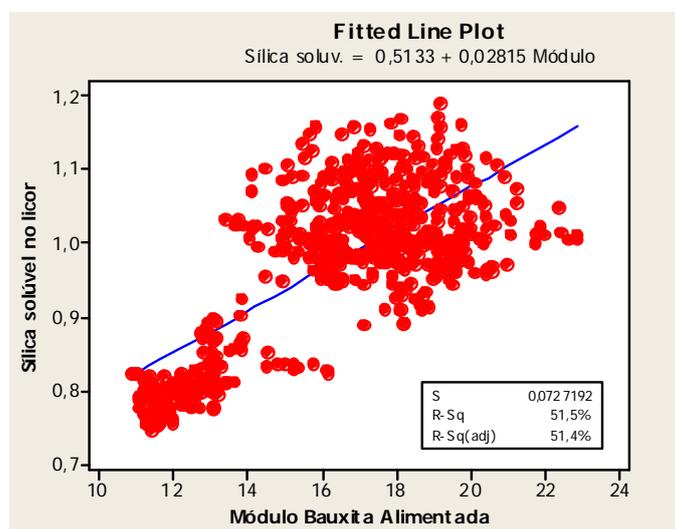


Figura 14. Correlação linear entre a sílica solúvel no licor e o módulo da bauxita.

Com o coeficiente de determinação (R-Sq) de 54,8% e 51,4%, nota-se a boa aderência do modelo matemático.

2.1.1 Desestabilização do licor com o aumento da sílica solúvel no licor

Com a redução da sílica reativa na bauxita alimentada e a instabilidade da temperatura da pasta nos tanques de dessilicação, proporcionou o aumento da sílica solúvel no licor, ou seja, com a redução da eficiência da reação de dessilicação nos tanques dessilicadores (Área de Aquecimento de Pasta). Com isso, uma maior quantidade de DSP (dessilication product) se forma na digestão, reagindo com uma maior quantidade de cal formando compostos tais como:

- TCAS (Tricálcio aluminossilicato) – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_n(\text{OH})_{12-4n}$;
- Katoite – $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.4\text{H}_2\text{O}$; e
- Hibschite – $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$.

A desativação de uma parte da cal na reação com DSP, faz com que não tenha cal suficiente para estabilizar o licor, e conseqüentemente o aumento da porcentagem

de Alumina Aproveitável na lama na saída da digestão, ou seja, maior perda de Alumina Aproveitável e menor rendimento da refinaria ⁽⁵⁾.

Para verificar a relação entre a sílica solúvel no licor e a alumina aproveitável na lama da digestão foi realizada uma análise estatística (Figura 15).

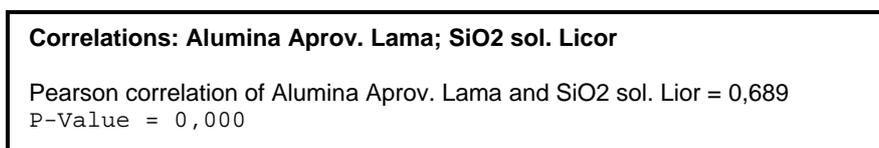


Figura 15. Teste de Correlação entre a Sílica Solúvel no Licor e a Alumina Aproveitável na lama da digestão.

Como o valor P (P-Value) foi igual a 0,000 na correlação, que indica que há uma forte correlação entre os dados, foi determinado um modelo de regressão linear apresentado na Figura 16.

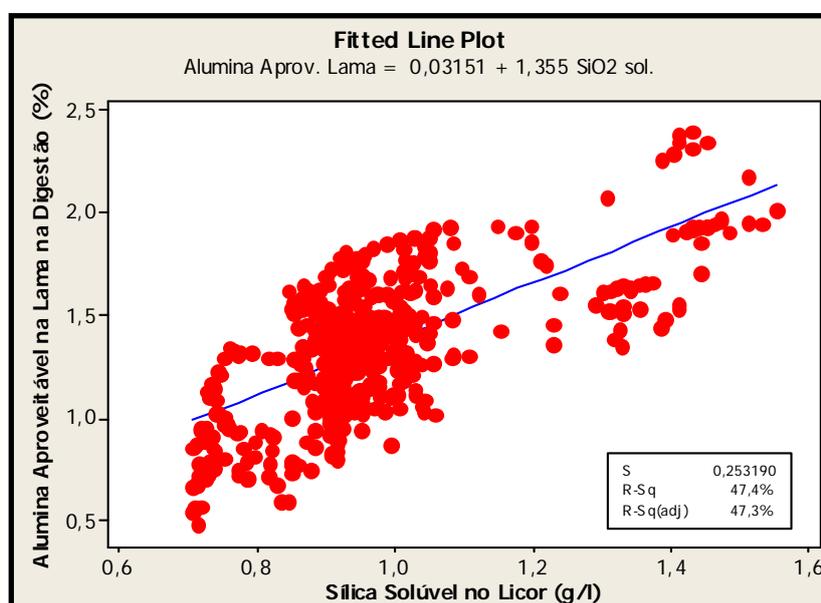


Figura 16. Correlação linear entre a sílica solúvel no licor e a Alumina Aproveitável na lama da digestão.

Com o coeficiente de determinação (R-Sq) de 47,3%, nota-se a boa aderência do modelo matemático.

Com a desestabilização do licor na digestão, a refinaria sofreu sérios problemas de precipitação de alumina (formação de crostas) nas tubulações dos reatores (autoclaves) da digestão, no espessador e na filtração de segurança, impactando diretamente na produção.



Figura 17. Crostas na tubulação dos reatores (autoclaves) das unidades de digestão.



Figura 18. Crostas no espessador na área da decantação.



Figura 19. Crostas nos filtros na área da filtração de segurança.

2.1.2 Modificações realizadas para a otimização do processo

Após estudos realizados através de literaturas e testes em laboratório, definiu-se que teriam que ser realizadas duas modificações:

- aumentar a temperatura da pasta para 90°C no mínimo, já que a temperatura da pasta no momento não era a ideal para uma boa conversão da sílica reativa em DSP, principalmente com baixa sílica reativa na bauxita alimentada; e
- introduzir uma parte da cal hidratada dos tanques de pasta densa para a entrada da digestão, com o objetivo de termos uma cal mais ativa para a estabilização do licor.

Para aumentar a temperatura da pasta foi instalada uma linha de vapor vivo (injeção direta) nos tanques de dessilicação.

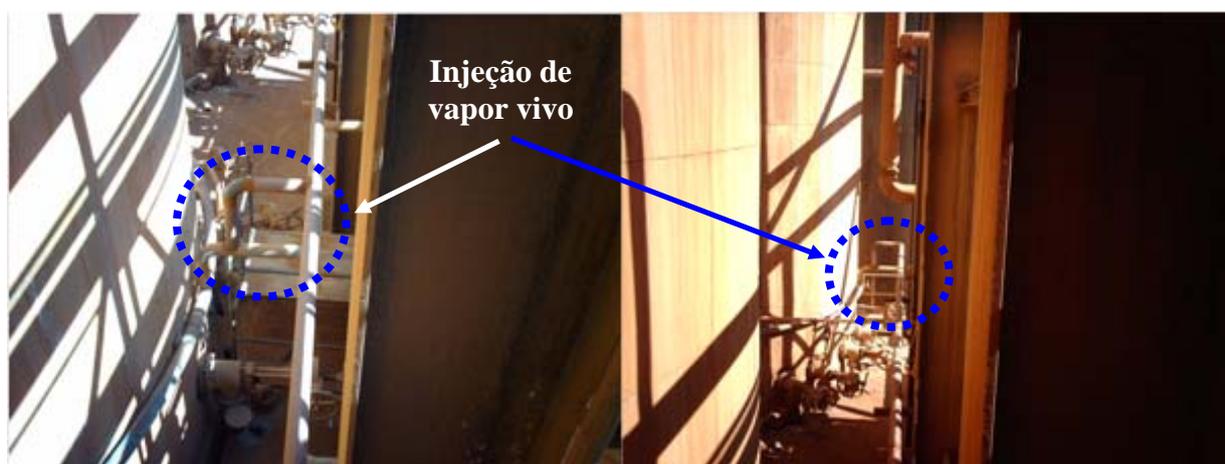


Figura 20. Injeção de vapor vivo nos tanques de dessilicação 14 A/B.

Para introduzir a cal hidratada nas unidades da digestão foram interligadas linhas de cal hidratada na sucção das bombas de pasta na entrada da digestão.

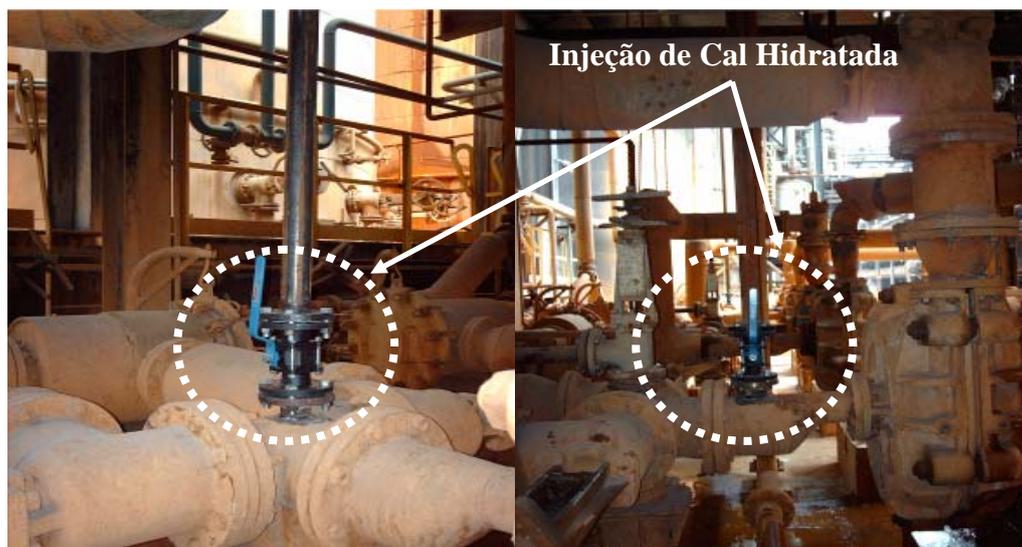


Figura 21. Injeção de cal hidratada na alimentação da digestão.

3 RESULTADOS

Com a injeção de vapor direta nos tanques de dessilicação a temperatura da pasta atingiu uma média de 90°C, melhorando a eficiência da reação de dessilicação, reduzindo a sílica solúvel no licor.

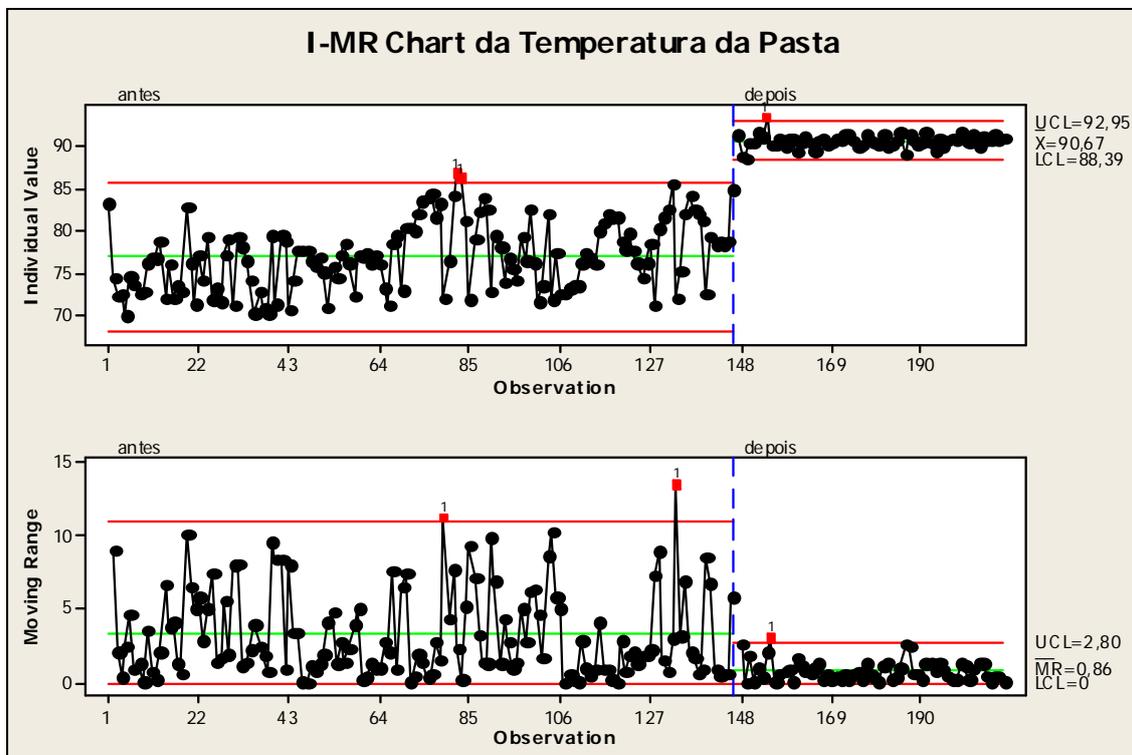


Figura 22. Carta CEP da temperatura da pasta densa.

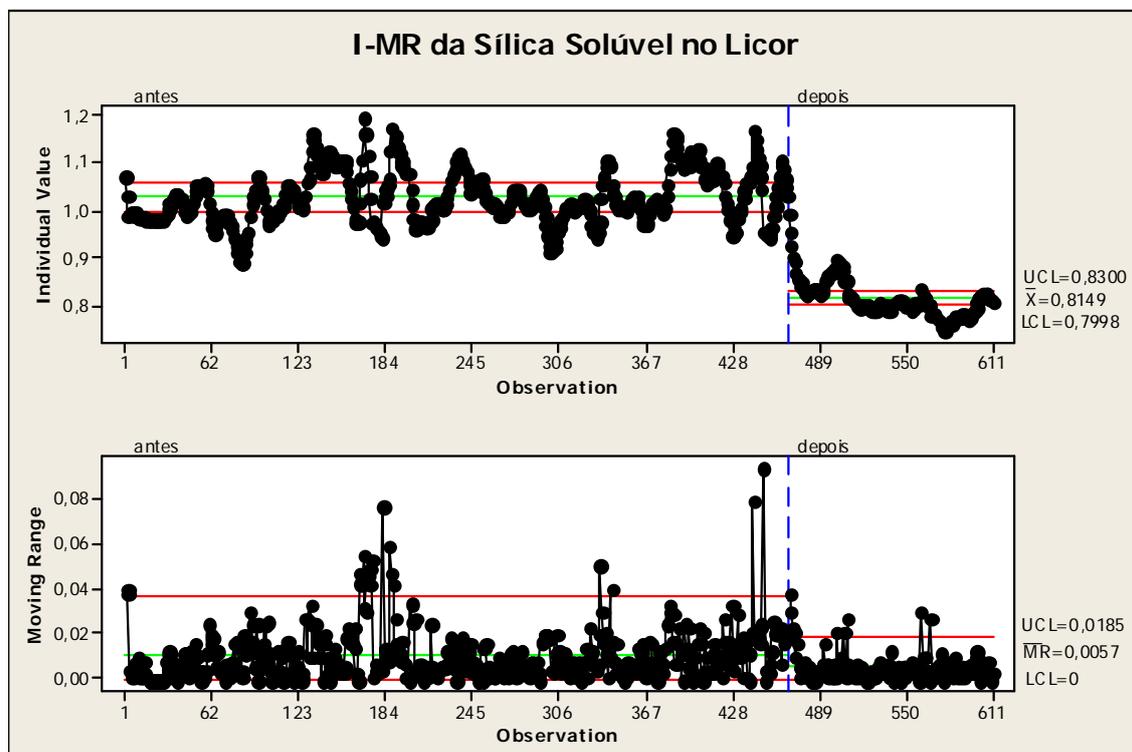


Figura 23. Carta CEP da sílica solúvel no licor.

Com a redução da sílica solúvel no licor e a introdução da cal hidratada na alimentação da digestão, a estabilidade do licor aumentou reduzindo a alumina aproveitável na lama da digestão, ou seja, reduziu-se a perda de alumina na digestão.

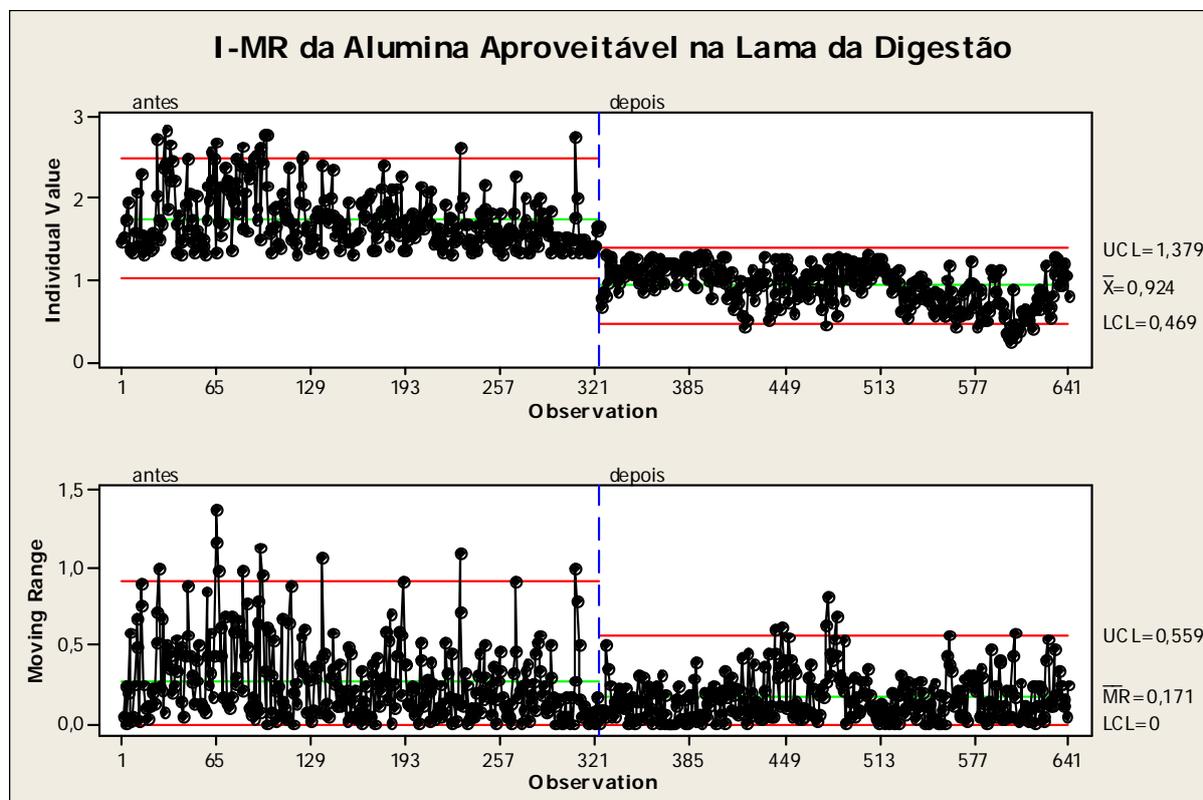


Figura 24. Carta CEP da alumina aproveitável na lama da digestão.

4 CONCLUSÃO

As modificações realizadas na refinaria proporcionaram o processo a trabalhar com uma sílica reativa mais baixa alimentada, pois com o aumento da temperatura da pasta densa em 10°C na média, sob o mesmo tempo de residência de 6 horas, aumentou a eficiência da reação de dessilicação reduzindo a sílica solúvel no licor e consequentemente a desestabilização do licor pela desativação da cal. A injeção da cal hidratada na alimentação da digestão aumentou a estabilidade do licor reduzindo a porcentagem da perda de alumina aproveitável na lama da digestão, e assim uma redução no consumo de bauxita.

A estabilização do licor gerou maior estabilidade operacional da refinaria reduzindo as incrustações (precipitação de alumina) nas operações unitárias, perdas de produção devido reduções de fluxo e/ou paradas para limpeza e manutenção, fatores esses que impactam nos custos operacionais da refinaria de alumina da Votorantim Metais/CBA.

REFERÊNCIAS

- 1 Manual de Processo da Refinaria Alumina da Votorantim Metais CBA, 2011.
- 2 Kshatriya, N. K.; Chandel, G. R.; Dasgupta, S.; Raghavan, P. K. N.; "Bauxite Digestion Studies for Optimization of Operating Parameters", July, 2006.
- 3 T. Oku & K. Yamada "The dissolution rate of quartz and the rate of desilication in the Bayer Liquor" Light Metals 1971 pp 31-45
- 4 Yuan, J.; Zhang, Y.; "Desiliconization reaction in sodium aluminate solution by adding tricalcium hydroaluminate", 2009.
- 5 P. G. Smith, R. Penniford, T. Lwin and A. Kane "The composition of DSP formed under pre-desilication and High Temperature Digestion Conditions" Light Metals 2001 pp 5 to 11.
- 6 Rosenberg, S. P.; Wilson, D. J.; Heath, C. A.; "Some Aspects of Calcium Chemistry in the Bayer Process".
- 7 M. Jamialahmadi & H. Müller-Steinhagen "Determining silica solubility in Bayer Process Liquor" JOM Nov. 1998.
- 8 "The Journal of the Geological Society of Jamaica Bauxite / Alumina Symposium", 1971.