

SOLUÇÃO DE UM MODELO DE EXTRAÇÃO DE GIBSITA E CAULINITA USANDO A TÉCNICA DAS EQUAÇÕES INTEGRAIS ACOPLADAS

Wanderson Silva Rodrigues, eng.wanderson@yahoo.com.br¹

Jean Jorge Gomes da Silva, jeanjorge@ufpa.br¹

Edilson Marques Magalhães, eng.magalhaes@yahoo.com.br¹

Clauderino da Silva Batista, clauderino@ufpa.br¹

Emanuel Negrão Macêdo, enegrao@ufpa.br¹

José Antônio da Silva Souza, jass@ufpa.br¹

João Nazareno Nonato Quaresma, quaresma@ufpa.br¹

¹Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil

Resumo: *Um modelo matemático em regime transiente foi desenvolvido para se estudar a cinética de extração de gibsita e caulinita durante a dissolução/dessilicação no processo Bayer, o qual é capaz de descrever a extração de gibsita a partir de uma partícula de bauxita em um meio cáustico. Neste modelo são levados em consideração as taxas de transferência de massa na região externa à partícula, a difusão e as reações químicas no interior da partícula. Por se tratar de pequenas partículas, um processo de média na coordenada espacial é utilizado para reduzir as EDPs a um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) de primeira ordem. Tal processo de média é baseado na Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) e consegue incorporar nas EDOs resultantes, informações das condições de contorno. O modelo reduzido foi solucionado numericamente usando-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL e os resultados obtidos no presente trabalho são comparados com alguns disponíveis na literatura.*

Palavras-chave: *extração de gibsita e caulinita, processo Bayer, técnica das integrais acopladas.*

1. INTRODUÇÃO

O processo Bayer consiste em digerir a bauxita com solução concentrada de hidróxido de sódio (soda cáustica) na presença de aluminato de sódio reciclado, à temperatura e pressão elevadas, para a solubilização dos minerais que contêm hidróxido de alumínio, principalmente gibsita. Outra reação importante no processo Bayer envolve os minerais contendo sílica, especialmente caulinita, gerando produtos que reagem entre si e com outros componentes do licor, para formar sodalita Bayer, de muito baixa solubilidade.

O estudo da dessilicação e extração de gibsita numa planta de produção de alumina são fundamentais, visto que a precipitação de sodalita Bayer aumenta significativamente os custos de produção e interferem na qualidade final da alumina, e pretende-se extrair o máximo de gibsita da bauxita reduzindo o consumo de energia e soda cáustica. Embora a dissolução da gibsita esteja praticamente completa de 2 a 5 minutos, a extração continua em uma série de autoclaves por cerca de uma hora, observando a dissolução mais lenta da caulinita. É essencial o controle do “tempo de digestão” em baixas temperaturas típicas para garantir o máximo de produção e uma dessilicação adequada. Existem vários trabalhos na literatura sobre dessilicação (Oku e Yamada, 1971), antes e durante a digestão (Cousineau e Fulford, 1987), no entanto poucos trabalhos fazem uma abordagem simultânea da extração de gibsita e caulinita na digestão.

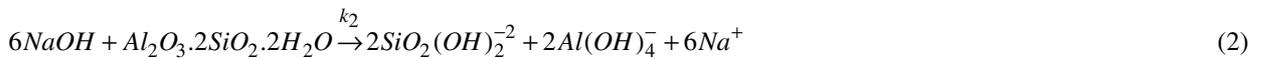
Raghavan e Fulford (1998) desenvolveram um modelo matemático que incorporava a transferência de massa externa, difusão e as reações químicas no interior da partícula para descrever a extração de gibsita e caulinita em partículas de bauxita. Neste trabalho as equações diferenciais parciais foram reduzidas a equações ordinárias utilizando-se o método da colocação ortogonal e solucionado usando um algoritmo padrão.

A análise desenvolvida neste trabalho será baseada no modelo que leva em conta as taxas de transferência de massa externa a partícula, a difusão nos poros do interior da partícula e as reações químicas entre a gibsita/caulinita presente na matriz sólida e a soda cáustica livre no interior dos poros. As equações que governam o fenômeno geram um modelo diferencial parcial que será aplicado para se estudar os processos simultâneos de difusão e de reação no interior dos poros de pequenas partículas de bauxita. Com esta finalidade as EDPs do modelo original serão reduzidas em um sistema de EDOs através de um processo de média e o emprego da Técnica das Equações Integrais Acopladas, CIEA, (Cotta e Mikhailov, 1997; Reis *et al.*, 2000). Vale ressaltar que uma das vantagens do emprego da CIEA é que o sistema de equações resultantes carrega o máximo de informação do contorno do problema físico.

2. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

2.1. Formulação Matemática para a Extração de Gibsita e Caulinita na Digestão

O problema físico abordado nesse trabalho consiste no estudo da cinética de extração da gibsita e dissolução da caulinita presentes na partícula de bauxita. No geral, a partícula é digerida em solução de hidróxido de sódio concentrado (também chamado de licor cáustico) em temperaturas que variam de 145 a 270°C dependendo da natureza da bauxita. No processo de digestão da partícula de bauxita a maior parte do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, contida na partícula é extraído pela solução eletrolítica rica em soda cáustica, formando aluminato de sódio solúvel. Ao mesmo tempo, observa-se a dissolução da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) no licor cáustico, subsequentemente os silicatos resultantes começam a precipitar formando o produto de dessilicação (DSP) conhecido como sodalita Bayer. Nestas condições as reações químicas responsáveis pela extração (dissolução) da gibsita e caulinita podem ser representadas pelas seguintes equações:



Para a obtenção da formulação matemática do problema assumem-se as seguintes hipóteses:

- i) A partícula de bauxita esta na forma esférica, com uma distribuição de tamanho média conhecida;
- ii) O tamanho total das partículas de bauxita não muda durante a extração;
- iii) Gibsita e caulinita estão distribuídas de forma uniforme na partícula de bauxita;
- iv) A reação química é de natureza isotérmica;
- v) A difusividade efetiva da soda na bauxita não muda durante o processo de extração;
- vi) A resistência à transferência de massa na fase líquida é desprezível;
- vii) O modelo na sua forma geral admite o uso da equação cinética para predizer a taxa de extração da gibsita, a qual é expressa por $R_G = k_1 C_A^{0,5}$;
- viii) O modelo na sua forma geral admite o uso da equação cinética para predizer a taxa de dissolução da caulinita expressa por $R_K = k_2 C_A C_K$;

onde: C_A – Concentração de soda livre no interior da partícula (kg/m^3); k_1 – constante cinética de extração da gibsita ($kg^{1/2} \cdot s^{-1}/m^{3/2}$); C_K – concentração de caulinita na partícula de bauxita (kg/m^3); k_2 – constante cinética de dissolução da caulinita ($m^3 \cdot s^{-1}/kg$).

Portanto, as equações que governam o processo de extração (dissolução) da gibsita e caulinita são definidas por:

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon) \mathbb{R}, \quad \text{onde; } \mathbb{R} = R_G + R_K$$

$$R_G = -\frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (3.a-c)$$

$$R_K = -6 \frac{\partial C_K}{\partial t}$$

$$t = 0 \rightarrow C_A = 0 \quad ; \quad C_G = C_{G_0} \quad ; \quad C_K = C_{K_0}$$

$$r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (4.a-c)$$

$$r = R_p \rightarrow D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} + K_g C_A = K_g C_{AB}(t)$$

Adicionalmente, nas equações (3-4), D_e é a difusividade efetiva da soda no interior da partícula de bauxita (m^2/s), ε é a porosidade da partícula, C_G é concentração de gibsita na bauxita (kg/m^3), R_p é o raio da partícula (m), K_g é o coeficiente de transferência de massa no filme (m/s). Nesta equação C_{AB} , representa a concentração de cáustico fora da partícula ou na solução (kg/m^3), podendo ser determinada pela seguinte equação:

$$C_{AB}(t) = \frac{C_{AB_0} V_{L_0} - X_G C_{G_0} (1 - \varepsilon) V_B - 6 X_K C_{K_0} (1 - \varepsilon) V_B}{V_L(t)} \quad (5)$$

onde, V_B e V_{L_0} são os volumes iniciais da partícula de bauxita e de licor (m^3).

O volume de licor na equação (5) varia em função do tempo devido à relação da água com as reações. Dessa forma, o volume de licor é estimado segundo a equação:

$$V_L(t) = V_{L_0} + \{ [f_1 X_G(t) C_{G_0} (1 - \varepsilon) V_B W_G] + [f_2 X_K(t) C_{K_0} (1 - \varepsilon) V_B W_K] \} \quad (6)$$

onde, de acordo com Halvorson (1956) f_1 é o fator de diluição da gibsita ($0,59 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ de gibsita extraída) e f_2 é o fator de diluição da caulinita ($0,14 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ de caulinita dissolvida); W_G é o peso molecular da gibsita ($78 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$); W_K é o peso molecular da caulinita ($258,03 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$).

2.2. Adimensionalização do Problema

A adimensionalização das equações que governam o processo de extração, assim como das condições iniciais e de contorno são feitas a partir da utilização dos seguintes grupos adimensionais:

$$\theta_A = \frac{C_A}{C_{AB_0}}; \theta_{AB} = \frac{C_{AB}}{C_{AB_0}}; \theta_G = \frac{C_G}{C_{G_0}}; \theta_K = \frac{C_K}{C_{K_0}}; \tau = \frac{t D_e}{R_p^2}; \eta = \frac{r}{R_p}; X_G = 1 - \theta_G; X_K = 1 - \theta_K \quad (7.a-h)$$

$$G = \frac{R_p^2}{C_{AB_0} D_e} R; R = R_G + R_K; \gamma_{ABG} = \frac{C_{AB_0}}{C_{G_0}}; \gamma_{ABK} = \frac{C_{AB_0}}{C_{K_0}}; Bi_m = \frac{K_g R_p}{D_e}; q_L(t) = \frac{V_L(t)}{V_{L_0}} \quad (8.a-f)$$

$$q_B = \frac{V_B}{V_{L_0}}; \alpha_1 = f_1 C_{G_0} W_G; \alpha_2 = f_2 C_{K_0} W_K; K_1 = \frac{R_p^2 k_1}{C_{AB_0}^{0.5} D_e}; K_2 = \frac{R_p^2 k_2 C_{K_0}}{D_e} \quad (9.a-e)$$

As equações (3.a-c), (4.a-c), (5) e (6) adimensionalizadas apresentam-se da seguinte forma:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \right) - \varepsilon^* G; \quad \text{onde; } \varepsilon^* = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}$$

$$\frac{\partial \theta_G}{\partial \tau} = -K_1 \gamma_{ABG} \theta_A^{0.5} \quad (10.a-c)$$

$$\frac{\partial \theta_K}{\partial \tau} = \frac{-K_2 \gamma_{ABK} \theta_A \theta_K}{6}$$

$$\tau = 0 \rightarrow \theta_A = 0; \theta_G = \theta_K = 1$$

$$\eta = 0 \rightarrow \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} = 0 \quad (11.a-c)$$

$$\eta = 1 \rightarrow \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} + Bi_m \theta_A = Bi_m \theta_{AB}(t)$$

$$\theta_{AB}(t) = \frac{1 - (1 - \varepsilon) q_B \left(\frac{1}{\gamma_{ABG}} X_G + 6 \frac{1}{\gamma_{ABK}} X_K \right)}{q_L(t)} \quad (12)$$

$$q_L(t) = 1 + \alpha_1 q_B X_G(t) (1 - \varepsilon) + \alpha_2 q_B X_K(t) (1 - \varepsilon) \quad (13)$$

2.3. Integrais de Hermite

Com o objetivo de se obter formulações melhoradas em termos de parâmetros concentrados para as equações diferenciais, considerou-se as seguintes fórmulas de aproximações de Hermite (1878) para as integrais:

$$H_{0,0} \rightarrow \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)]$$

$$H_{0,1} \rightarrow \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{3} [f(0) + 2f(h)] - \frac{h^2}{6} f'(h) \quad (14.a-c)$$

$$H_{1,1} \rightarrow \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)] + \frac{h^2}{12} [f'(0) - f'(h)]$$

Uma formulação simplificada para as equações diferenciais pode ser desenvolvida através da eliminação da dependência espacial, i.e., pela integração das EDPs na variável independente η sobre o domínio. Resultando assim, num sistema de equações diferenciais ordinárias para os potenciais médios $\tilde{\theta}_A(\tau)$, $\tilde{\theta}_G(\tau)$ e $\tilde{\theta}_K(\tau)$. Para isto definiu-se os seguintes potenciais médios.

$$\tilde{\theta}_A(\tau) = \frac{\int_V \theta_A(\tau, \eta) dV}{\int_V dV} = 3 \int_0^1 \eta^2 \theta_A(\tau, \eta) d\eta \quad (15)$$

Por analogia;

$$\begin{aligned} \tilde{\theta}_G(\tau) &= 3 \int_0^1 \eta^2 \theta_G(\tau, \eta) d\eta \\ \tilde{\theta}_K(\tau) &= 3 \int_0^1 \eta^2 \theta_K(\tau, \eta) d\eta \end{aligned} \quad (16)$$

Considerando valores médios para $\theta_A = \tilde{\theta}_A$, $\theta_G = \tilde{\theta}_G$, $\theta_K = \tilde{\theta}_K$, multiplicando a EDP (10.a-c) por η^2 , integrando-as nos seguintes domínios de validade, fazendo-se uso das equações para os potenciais médios (15) e (16) e das condições de contorno determina-se as EDOs para os potenciais definidos acima.

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_A}{d\tau} &= \beta - \varepsilon^* I_G \\ \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_G}{d\tau} &= -K_1 \gamma_{ABG} I_1 \end{aligned} \quad (17.a-c)$$

$$\begin{aligned} 2 \frac{d\tilde{\theta}_K}{d\tau} &= -K_2 \gamma_{ABK} I_2 \\ \tau = 0 &\rightarrow \tilde{\theta}_A = 0; \quad \tilde{\theta}_G = \tilde{\theta}_K = 1 \end{aligned} \quad (17.d-f)$$

onde,

$$\begin{aligned} I_G &= \int_0^1 \eta^2 G d\eta = K_1 I_1 + K_2 I_2 \\ I_1 &= \int_0^1 \eta^2 \theta_A^{0.5} d\eta \\ I_2 &= \int_0^1 \eta^2 \theta_A \theta_K d\eta \\ \beta &= Bi_m [\theta_{AB}(t) - \theta_{A1}] \end{aligned} \quad (18.a-d)$$

onde, I_1 e I_2 foram aproximadas por:

$$I_1 = \int_0^1 \eta^2 \theta_A^{0.5} d\eta \rightarrow I_1 = \frac{1}{3} \tilde{\theta}_A^{0.5} \quad (19.a,b)$$

$$I_2 = \int_0^1 \eta^2 \theta_A \theta_K d\eta \rightarrow I_2 = \frac{1}{3} \tilde{\theta}_A \tilde{\theta}_K \quad (20.a,b)$$

2.3.1. Aproximação Clássica

Uma formulação simplificada para as equações diferenciais pode ser desenvolvida através da eliminação da dependência espacial, i.e., em termos de potenciais médios, essa consideração é bem aceita devido a partícula de bauxita ser pequena, da ordem micrometros, o que significa que a concentração ao longo da variável espacial não deve variar significativamente, podendo-se fazer uma aproximação clássica [$\theta_{A1} = \tilde{\theta}_A$, $\theta_{K1} = \tilde{\theta}_K$], onde o potencial médio é igual ao potencial na superfície.

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_A}{d\tau} &= \beta - \varepsilon^* \left(K_1 \frac{1}{3} \tilde{\theta}_A^{0.5} + K_2 \frac{1}{3} \tilde{\theta}_A \tilde{\theta}_K \right) \\ \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_G}{d\tau} &= -K_1 \gamma_{ABG} \left(\frac{1}{3} \tilde{\theta}_A^{0.5} \right) \\ 2 \frac{d\tilde{\theta}_K}{d\tau} &= -K_2 \gamma_{ABK} \left(\frac{1}{3} \tilde{\theta}_A \tilde{\theta}_K \right) \\ \tau = 0 &\rightarrow \tilde{\theta}_A = 0; \quad \tilde{\theta}_G = \tilde{\theta}_K = 1 \end{aligned} \quad (21.a-c)$$

$$(22)$$

2.3.2. Aproximação $H_{1,1}$

A fim de se buscar uma formulação simplificada melhorada para o modelo, partiu-se para outra estratégia que consiste em aplicar aproximações em $\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta}$ e $\eta^3 \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta}$. O primeiro passo é encontrar uma solução para a integral $\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta}$ da seguinte forma:

$$\int_0^1 \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} d\eta = \theta_{A1} - \theta_{A0} \quad (23)$$

Aplicando na mesma integral, a aproximação $H_{1,1}$, substituindo a condição de contorno (11.c) e igualando os resultados com a eq. (23), resulta;

$$\theta_{A1} - \theta_{A0} \stackrel{H_{1,1}}{=} \frac{\beta}{2} + \frac{1}{12} \left(\left. \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} - \left. \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=1} \right) \quad (24)$$

Aplicando o método de integrais por parte na integral $\int_0^1 \eta^3 \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} d\eta$ para obter a solução analítica e, também, a aproximação $H_{1,1}$, substituindo a condição de contorno (11.c) e igualando-se os resultados, resulta:

$$\left. \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=1} = 3\beta - 12(\theta_{A1} - \tilde{\theta}_A) \quad (25)$$

Substituindo a eq. (25) na eq. (24), tem-se

$$\left. \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = 12(\tilde{\theta}_A - \theta_{A0}) - 3\beta \quad (26)$$

Aplicando $\eta = 0$ na EDP (10.a), obtém-se

$$\left. \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} \right|_{\eta=0} = \frac{2}{\eta} \left. \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} + \left. \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} - \varepsilon^* G \Big|_{\eta=0} \quad (27)$$

aplicando-se a regra de L'Hospital no primeiro termo do lado direito da eq. (27), resulta na seguinte EDO para θ_{A0} :

$$\frac{d\theta_{A0}}{d\tau} = 36(\tilde{\theta}_A - \theta_{A0}) - 9\beta - \varepsilon^* G \Big|_{\eta=0} \quad (28)$$

Fazendo procedimento semelhante para a EDP em $\eta = 1$, resulta na seguinte EDO para θ_{A1} :

$$\frac{d\theta_{A1}}{d\tau} = 5\beta - 12(\theta_{A1} - \tilde{\theta}_A) - \varepsilon^* G \Big|_{\eta=1} \quad (29)$$

Aplicando $\eta = 1$ na EDP (10.c), resulta

$$6 \frac{d\theta_{K1}}{d\tau} = -K_1 \gamma_{ABK} \theta_{A1} \theta_{K1} \quad (30)$$

Assim, tem-se o seguinte sistema de EDOs:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_A}{d\tau} &= \beta - \varepsilon^* I_G \\
 \frac{1}{3} \frac{d\tilde{\theta}_G}{d\tau} &= -K_1 \gamma_{ABG} I_1 \\
 2 \frac{d\tilde{\theta}_K}{d\tau} &= -K_2 \gamma_{ABK} I_2 \\
 6 \frac{d\theta_{K1}}{d\tau} &= -K_1 \gamma_{ABK} \theta_{A1} \theta_{K1} \\
 \frac{d\theta_{A0}}{d\tau} &= 36(\tilde{\theta}_A - \theta_{A0}) - 9\beta - \varepsilon^* G \Big|_{\eta=0} \\
 \frac{d\theta_{A1}}{d\tau} &= 5\beta - 12(\theta_{A1} - \tilde{\theta}_A) - \varepsilon^* G \Big|_{\eta=1} \\
 \tau = 0 &\rightarrow \tilde{\theta}_A = 0; \quad \tilde{\theta}_G = \tilde{\theta}_K = 1 \\
 \tau = 0 &\rightarrow \theta_{A0} = \theta_{A1} = 0; \quad \theta_{k1} = 1
 \end{aligned}
 \tag{31.a-m}$$

2.4. Solução das Equações do Modelo

Para solucionar o sistema de EDOs obtido com aplicação da CIEA foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95, onde utilizou-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL (1991) para a referida solução. O processo de solução computacional inicia-se com a solução do sistema com temperatura de 143°C, vazão de licor de 0,365 m³/s, vazão de bauxita (base seca) de 666,666 kg/s, concentração de soda de 200x10⁶ kg/m³ e percentuais de gibsita e caulinita na bauxita de 52% e 1,2%, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para simulação deste fenômeno foram utilizados os parâmetros listados na Tab. (1) para uma bauxita oriunda de Porto Trombetas no estado do Pará.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na simulação para extração (dissolução) da gibsita e caulinita.

Parâmetros utilizados na simulação (S.I)	
Porosidade da partícula de bauxita, ε	0,41
Raio da partícula, R_p (m)	104x10 ⁻⁶
Difusividade da soda na água, D_{AB} (m ² /s)	6,18x10 ⁻⁹
Difusividade efetiva da soda na partícula, D_e (m ² /s)	3,4129x10 ⁻⁹
Massa específica da bauxita, ρ_p (kg/m ³)	2300
Peso molecular da gibsita, W_G (kg/kmol)	78x10 ⁻³
Peso molecular da caulinita, W_K (kg/kmol)	258,03x10 ⁻³
Fator de diluição da gibsita, f_1 (m ³ /kg)	0,59x10 ⁻³
Fator de diluição da caulinita, f_2 (m ³ /kg)	0,14x10 ⁻³
Massa específica do licor a 143°C, ρ_l (kg/m ³)	970,6
Viscosidade cinemática do licor a 143°C, μ_l (m ² /s)	3,3x10 ⁻⁷
Constante cinética da gibsita, k_1 (kmol/m ³) ^{0,5} /s	3,8017
Constante cinética da caulinita, k_2 (m ³ /Kmol)/s	4,597x10 ⁻⁷

Com objetivo de validar a modelagem matemática aplicada na predição da extração (dissolução) da gibsita e da caulinita, os resultados obtidos pelos modelos foram comparados com os dados encontrados na literatura (Raghavan e Fulford, 1998). Os resultados obtidos para a extração de gibsita mostraram bom ajuste com os da literatura, no entanto os resultados para a dissolução da caulinita não mostraram um bom ajuste para as equações químicas e cinéticas utilizadas no modelo. Para a bauxita em questão, o mecanismo reacional utilizado neste trabalho é o mais utilizado e aceito por diversos autores e em plantas de alumina. No entanto, existe uma diferença em relação à cinética (equações cinéticas) adotada no trabalho de Raghavan e Fulford (1998) e, também, na disposição do termo fonte do modelo. No modelo de Raghavan e Fulford (1998) o termo fonte não leva em conta a fração de sólidos onde ocorre a reação.

As Figs. (1) e (2) mostram os resultados obtidos para bauxita de Porto Trombetas, a uma temperatura de digestão de 143°C e concentração de cáustico livre de 200×10^6 kg/m³. Para a extração de gibsita na bauxita de Trombetas foi obtida uma concentração final no licor de aproximadamente 125×10^6 kg/m³ de alumina, obtendo-se uma boa conversão em termos de gibsita. Para dissolução de caulinita os valores de conversão não ultrapassaram 40%, mesmo com um bom ajuste para tempos pequenos.

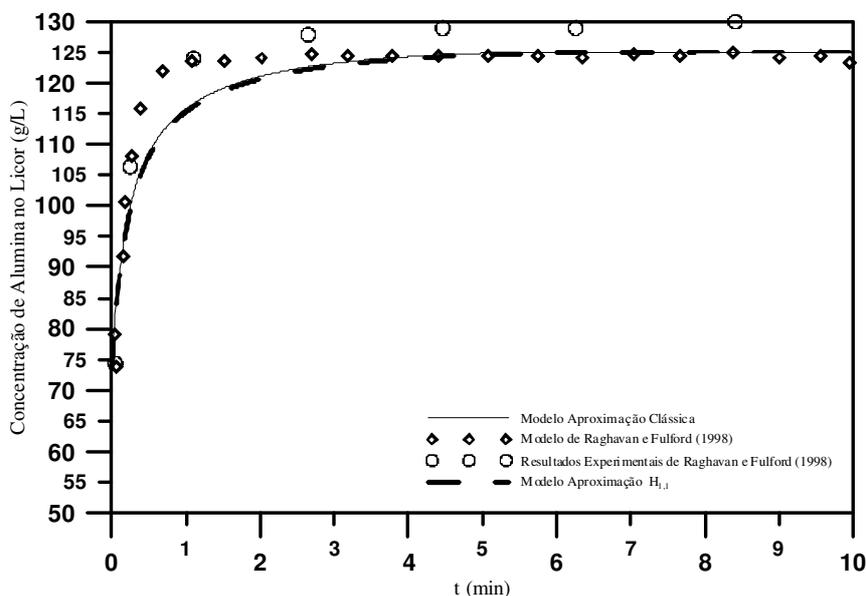


Figura 1. Extração de gibsita (em termos de concentração de alumina no licor) a 143°C e 200×10^6 kg/m³ de cáustico livre.

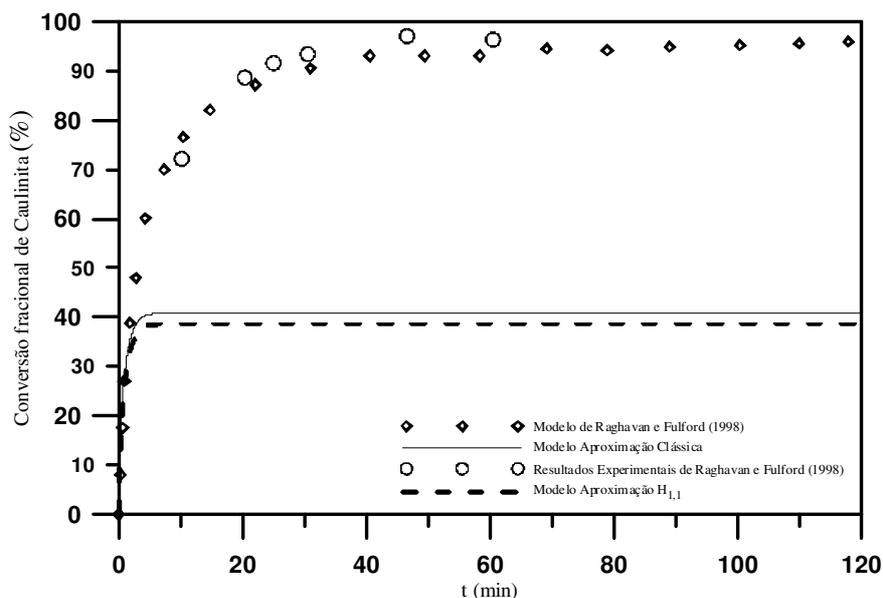


Figura 2. Dissolução da caulinita (em termos de conversão fracional) a 143°C e 200×10^6 kg/m³ de cáustico livre.

O processo de digestão de partículas de bauxita no licor cáustico envolve vários fenômenos físicos e químicos. Dentre os mais relevantes, estão a transferência de massa na região externa à partícula, a difusão de massa no interior da partícula e as reações químicas na matriz sólida. A reação química na matriz sólida ocorre na superfície e nos poros e esta só se inicia quando o reagente (NaOH) é transportado para o interior da partícula. No entanto os parâmetros que regem estes fenômenos sofrem maior influência com a temperatura, e na temperatura ótima para a digestão (143°C) os processos se mostraram pouco influentes devido às altas taxas de transferência de massa. Deste modo, o processo será regido em maior parte pelas reações no interior da partícula até o momento em que a concentração da soda na solução chega a um valor crítico, diminuindo significativamente o gradiente de concentração, nesse instante os processos difusivos e de transferência de massa passam a ser relevantes, pois a taxa de transferência de massa para o poro da partícula diminui significativamente e, por consequência, a concentração de soda no interior do poro também reduz como pode-se observar na Fig. (3).

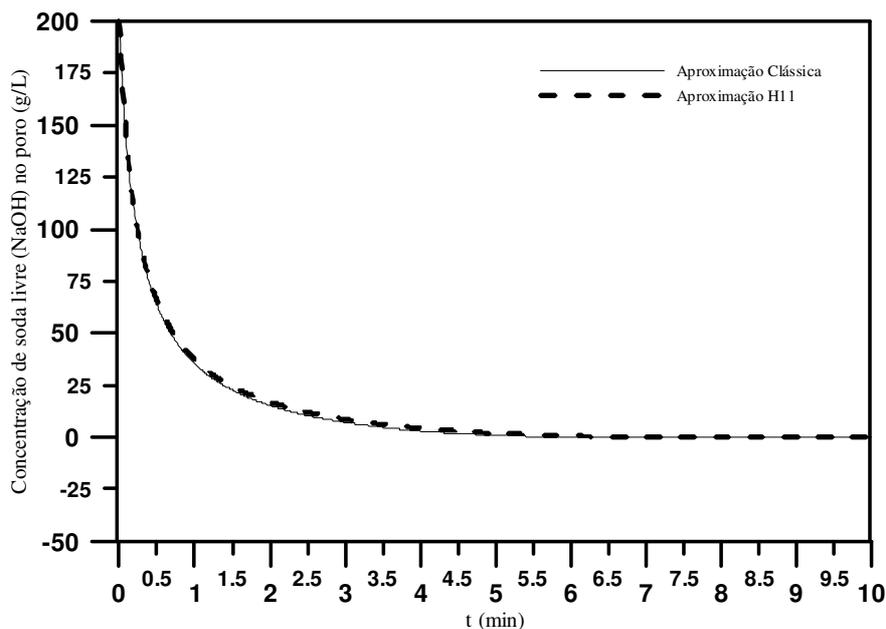


Figura 3. Concentração de soda livre no interior do poro da partícula de bauxita a 143°C e 200×10^6 kg/m³ de cáustico livre.

Após as resistências à transferência de massa serem vencidas, as reações no interior do poro ocorrerão de maneira competitiva. Para a extração de gibsita, a lei de cinética usada no modelo foi $R_G = k_1 C_A^{0.5}$ e para a dissolução da caulinita $R_K = k_2 C_A C_K$, pode-se observar nos resultados do presente trabalho nas Figs. (1) e (2), a rápida extração da gibsita. Verifica-se na Fig. (1) que em menos de 2 minutos toda gibsita foi consumida, enquanto ocorre uma dissolução mais lenta da caulinita, isso se deve ao fato da magnitude da constante cinética k_1 , o que faz com que a gibsita reaja preferencialmente com a soda e como sua fração mássica na bauxita é cerca de 50 a 52%, esta consome boa parte da soda, enquanto que a caulinita dependerá dos processos de transferência de massa, nesse ponto mais lento devido ao baixo gradiente de concentração, por isso observa-se uma dissolução mais lenta da caulinita.

Um parâmetro de controle de grande importância em uma planta Bayer é a relação alumina/cáustico, a qual indica a produtividade da planta. Na Fig. (4) observa-se como a relação alumina/cáustico avança no tempo. Verifica-se que em aproximadamente 10 minutos ocorreu a extração total da gibsita ocasionando um aumento da relação.

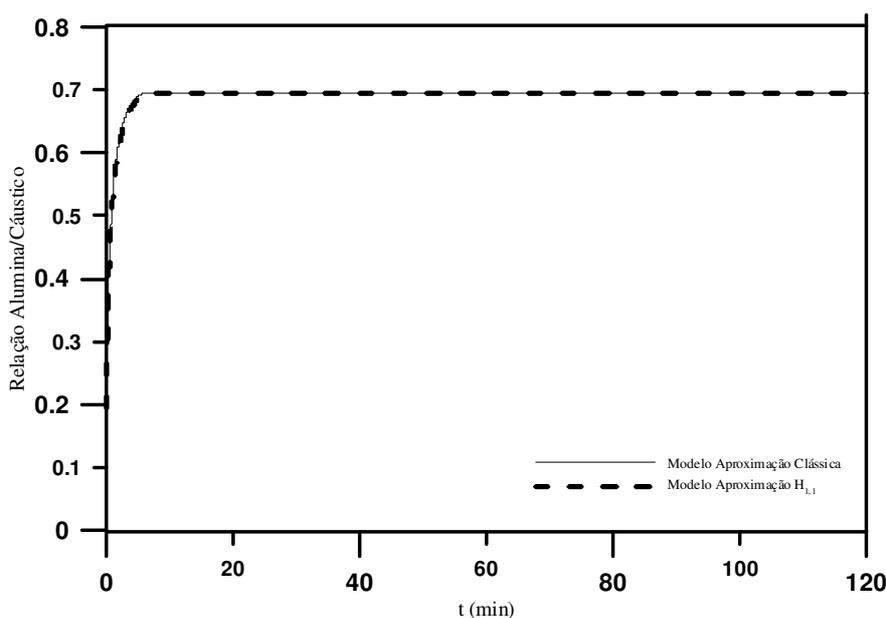


Figura 4. Relação alumina/cáustico no licor cáustico a 143°C e 200×10^6 kg/m³ de cáustico livre.

Observou-se que o modelo proposto no presente trabalho apresenta um avanço em relação ao modelo de Raghavan e Fulford (1998) em prever a extração de gibbsita. O modelo pode ser usado como ferramenta no controle e otimização do processo. Para a caulinita o processo de simulação necessita de aperfeiçoamento, podendo simular mudanças futuras nas condições da planta e podendo avaliar a performance após as mudanças. Apesar dos resultados se mostrarem satisfatórios e de terem sido feitas melhorias no modelo, incluindo que as reações ocorrem somente na fração sólida da partícula e que o mecanismo de reação utilizado foi outro (mais utilizado nas plantas Bayer), especula-se que uma abordagem cinética de reações múltiplas levariam a um ajuste ainda melhor dos resultados com os dados experimentais, no entanto esta é uma sugestão para trabalhos futuros.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados e discutidos neste trabalho pode-se concluir que o modelo matemático para extração (dissolução) de gibbsita e caulinita foi capaz de prever o comportamento das concentrações de hidróxido de alumínio e de soda cáustica no licor, assim como a conversão fracional de caulinita na partícula no decorrer do processo de digestão da bauxita no licor Bayer. Utilizou-se o método das equações integrais acopladas que é baseado nas integrais de Hermite para reduzir (concentrar) as EDPs em um sistema de EDOs. O método mostrou-se eficiente na resolução do problema uma vez que os resultados apresentaram um bom ajuste com os dados experimentais para o hidrato de alumínio, enquanto que para a caulinita o modelo não apresentou bom ajuste devido principalmente as mudanças no mecanismo reacional da mesma.

5. REFERÊNCIAS

- Cousineau, P. G. and Fulford, G. D., Aspects of the Desilication of Bayer Liquors, *Light Metals*, 1987, 11-17.
- Halvorson, H. N., Caustic Digestion of Bauxite – Volume Change on Dissolving Alumina Trihydrate in Caustic, Report A-RR-480-56-17, Alcan International Limited, 1956.
- Hermite, M. Ch., Sur la Formule d'Interpolation de Lagrange, *J. Crelle*, V. 84, 1878.
- Cotta, R. M. and Mikhailov, M. D., Heat Conduction – Lumped Analysis, *Integral Transforms, Symbolic Computation*, John Wiley, New York, 1997.
- Oku, T. and Yamada, K., The Dissolution Rate of Quartz and the Rate of Desilication in the Bayer Liquor, *Light Metals*, (1971), 31-45.
- Raghavan, N. S. and Fulford, G. D., Mathematical Modeling of the kinetics of Gibbsite extraction and Kaolinite dissolution/desilication in the Bayer Process, *Light Metals*, 1998.
- Reis, M. C. L., Macêdo, E. N. and Quaresma, J. N. N., Improved Lumped-Differential Formulations in Hyperbolic Heat Conduction, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, v. 27, pp. 965-974, 2000.

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

SOLUTION OF AN EXTRACTION MODEL OF GIBBSITE AND KAOLINITE USING THE COUPLED INTEGRAL EQUATION APPROACH

Wanderson Silva Rodrigues, eng.wanderson@yahoo.com.br¹

Jean Jorge Gomes da Silva, jeanjorge@ufpa.br¹

Edilson Marques Magalhães, eng.magalhaes@yahoo.com.br¹

Clauderino da Silva Batista, clauderino@ufpa.br¹

Emanuel Negrão Macêdo, enegrao@ufpa.br¹

José Antônio da Silva Souza, jass@ufpa.br¹

João Nazareno Nonato Quaresma, quaresma@ufpa.br¹

¹School of Chemical Engineering, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brazil

Abstract: A mathematical model in transient regime was developed to study the kinetics of extraction of gibbsite and kaolinite during the dissolution/desilication in the Bayer process, which is able to describe the extraction of gibbsite from a particle of bauxite in a caustic medium. In this model, it is taken into account the mass transfer rate in the region outside the particle, the diffusion and the chemical reactions inside the particle. Due to the small dimensions of the particles, an average process in the spatial coordinate is performed to reduce the PDEs in a system of ordinary differential equations (ODEs) of first order. Such average process is based on the Coupled Integral Equation Approach (CIEA), which incorporates in the resulting ODEs information on the boundary conditions. The reduced model was numerically solved through the subroutine DIVPAG from the IMSL library and the results were compared with some available ones in the literature.

Keywords: extraction of gibbsite and kaolinite, Bayer process, coupled integral equation approach.