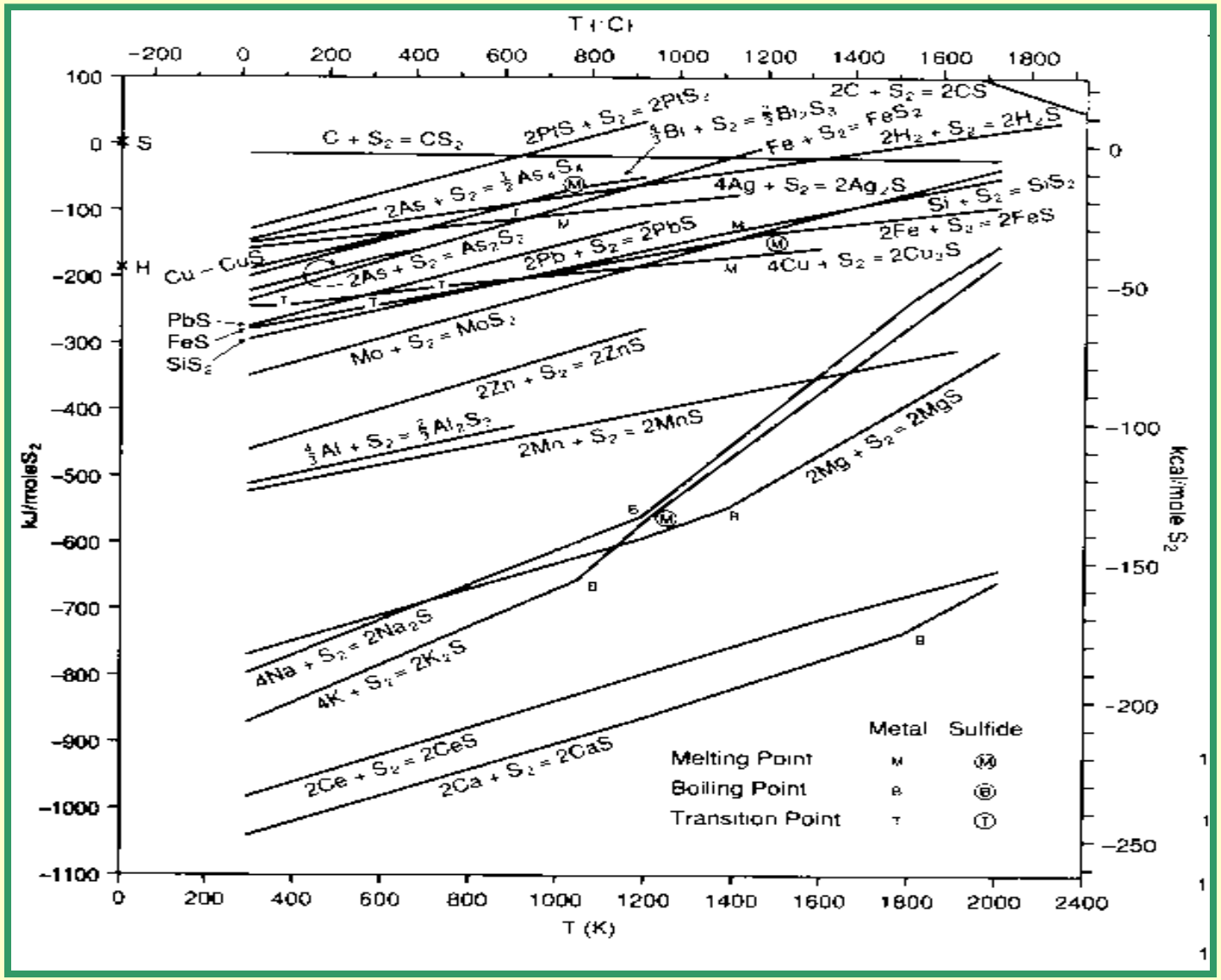
O problema com sulfetos

Como ilustrado no diagrama de Ellingham para sulfetos, as linhas para os redutores economicamente mais interessantes (carbono e hidrogênio) se situam nas regiões altas do diagrama. Consequentemente, os sulfetos da maioria dos metais não reagem com o carbono liberando o metal. Em outras palavras, nem carbono, nem hidrogênio, possuem afinidade suficiente pelo enxofre de forma a serem usados para remover enxofre da maioria dos compostos.

Diagrama de Ellingham para Sulfetos



Processos alternativos para sulfetos....

Uma possibilidade é oxidar o sulfeto para um óxido e então usar carbono ou hidrogênio para reduzir o óxido. Isto funciona bem para metais que tem uma grande afinidade pelo oxigênio (metais da metade para baixo do diagrama de Ellingham, zinco é um exemplo) e isto é feito numa operação conhecida por ustulação. Uma rota alternativa pode ser usada para metais com uma menor afinidade pelo oxigênio (ex. Cobre). Isto se baseia na oxidação do sulfeto diretamente para metal.

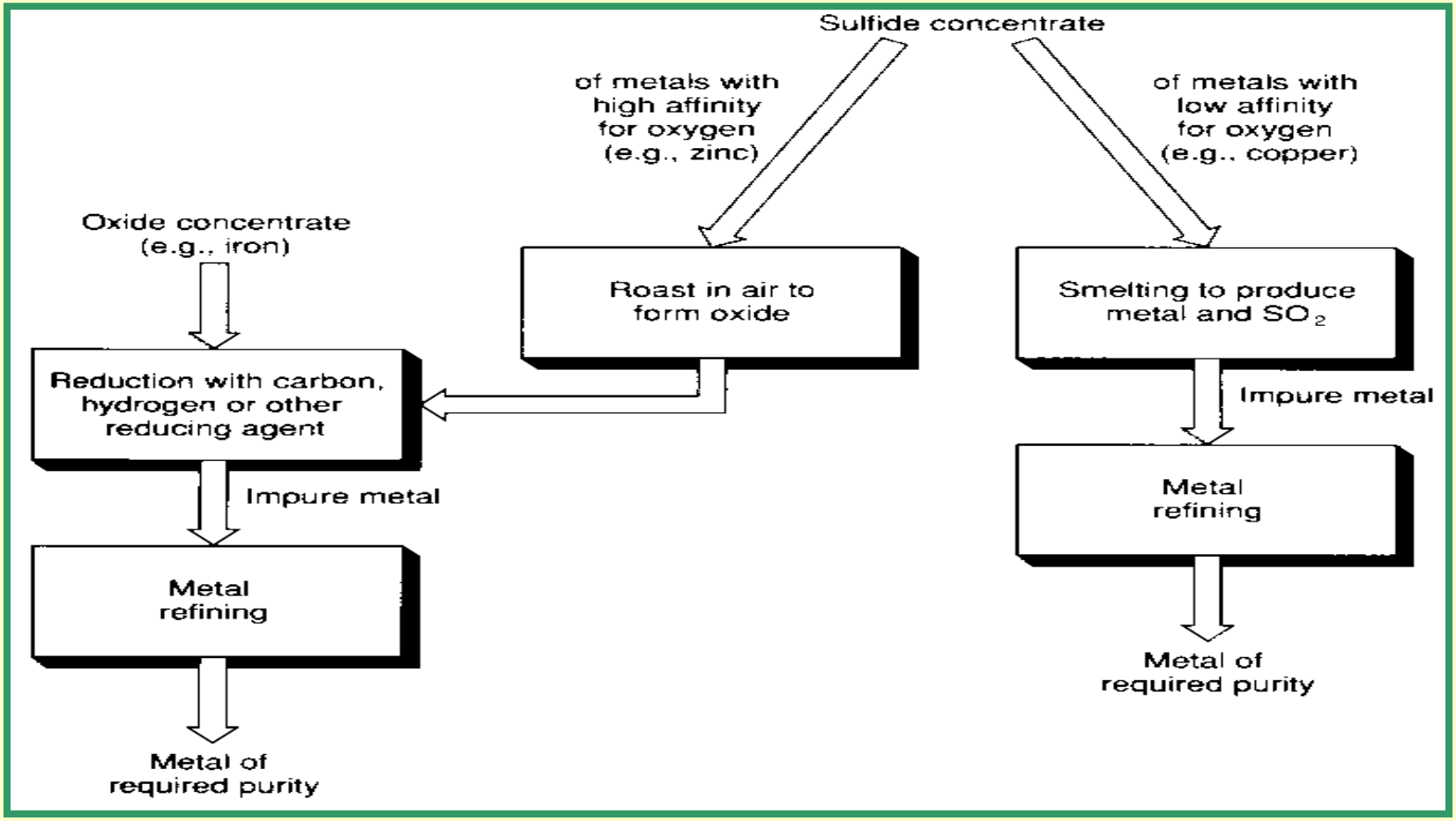
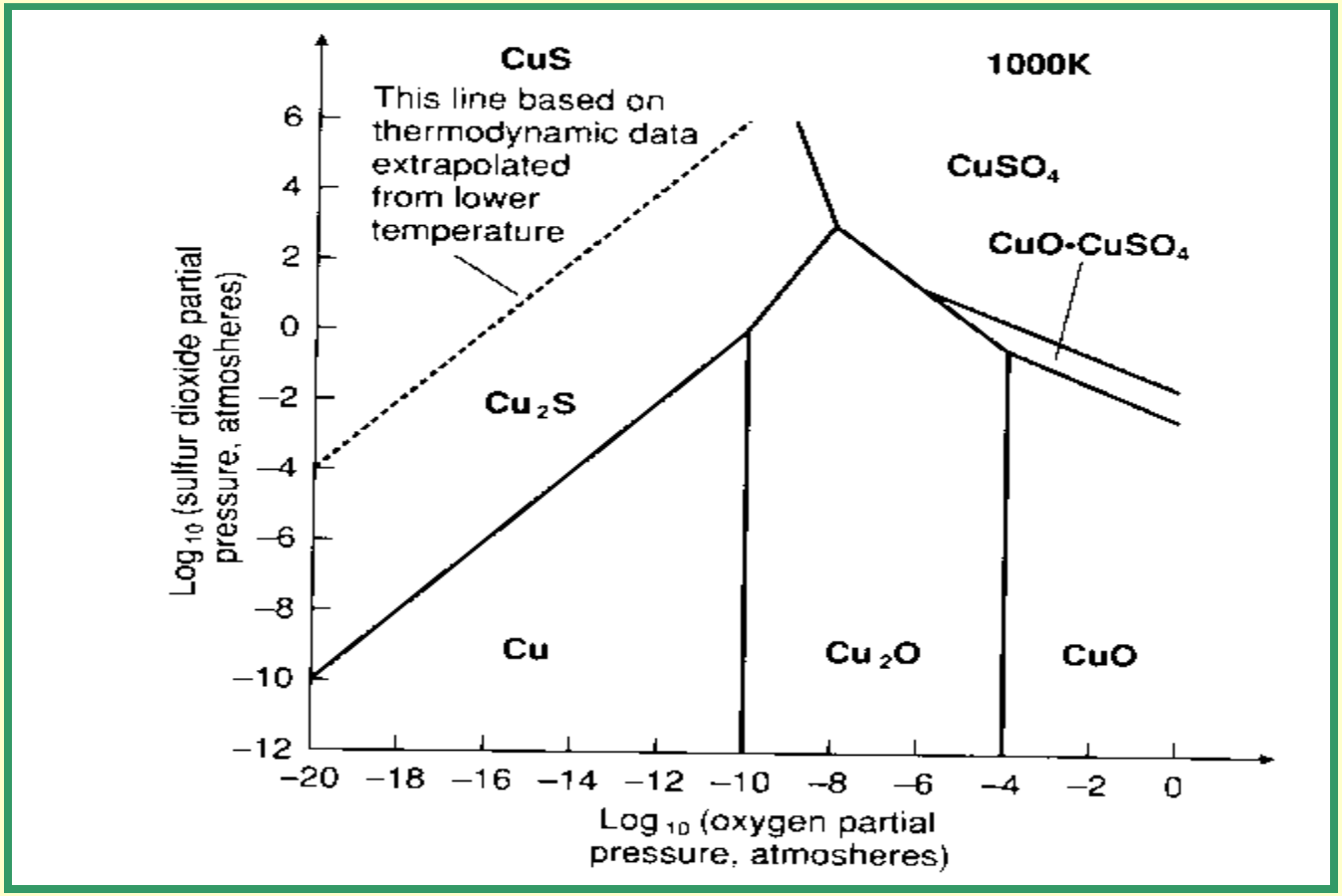
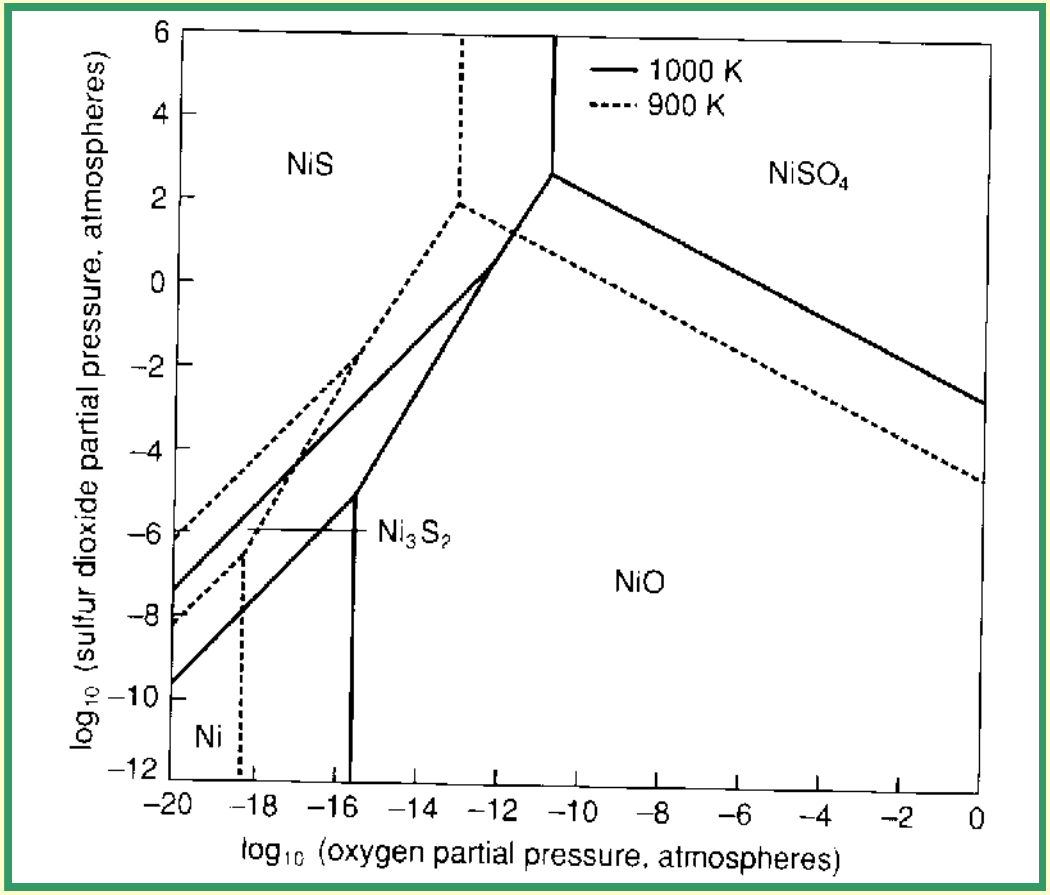

Sulfide concentrate
of metals with high affinity for oxygen (e.g., zinc)
of metals with low affinity for oxygen (e.g., copper)
Oxide concentrate (e.g., iron)
Roast in air to form oxide
Smelting to produce metal and SO_2
Reduction with carbon, hydrogen or other reducing agent
Impure metal
Impure metal
Metal refining
Metal refining
Metal of required purity
Metal of required purity

Diagrama de Predominância Cu-S-O



Para o cobre a área de predominância de metal é bem grande e é possível engenheirar a oxidação de sulfeto de cobre para operar nesta área.

Diagrama de Predominância Ni-S-O



No caso do Ni, que tem uma alta afinidade pelo oxigênio, a área de predominância onde o metal existe é pequena.

Ustulação

O objetivo é usualmente remover (ou diminuir) o teor de enxofre de um concentrado via oxidação. Exemplo, para um concentrado de chumbo:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO_2 + SO_2$$

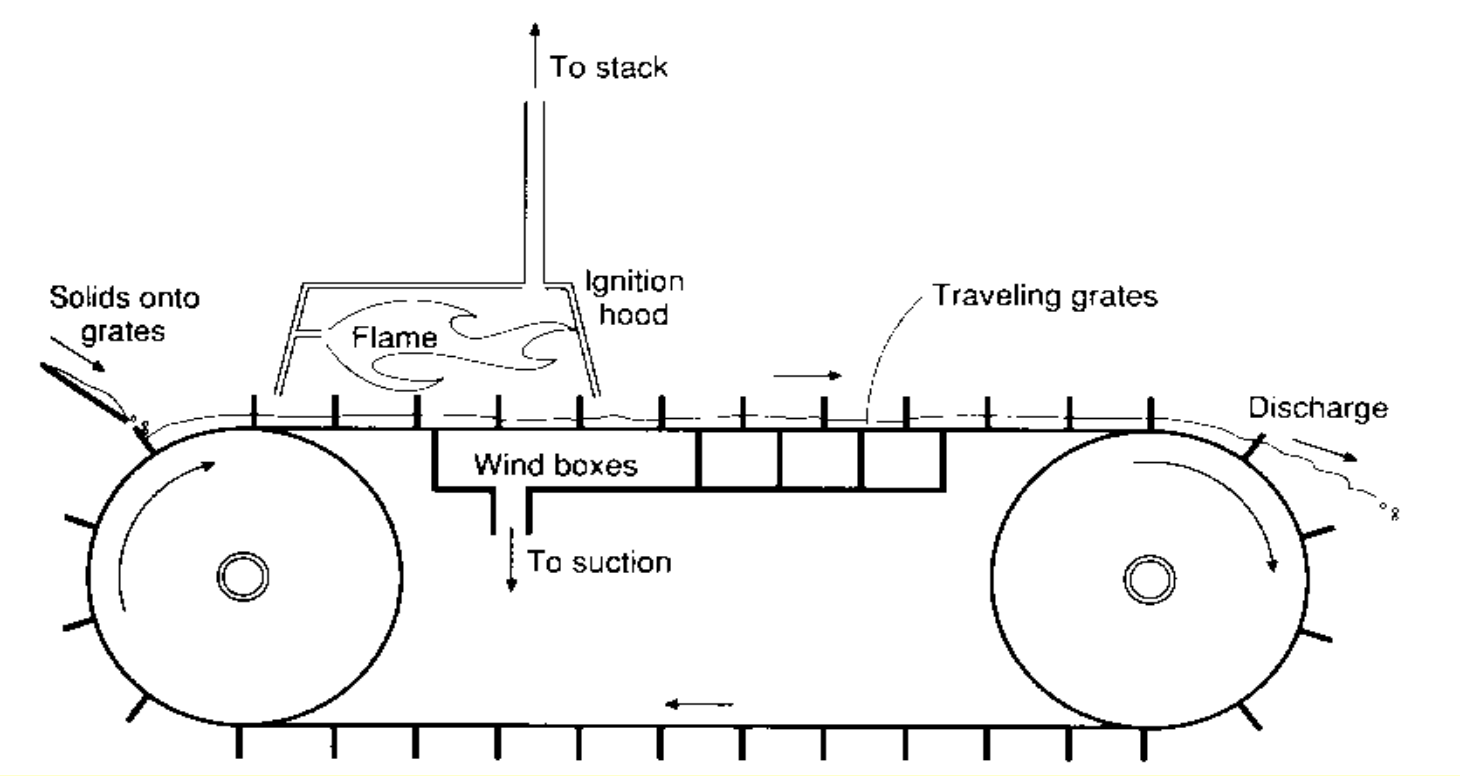
Estas reações são tipicamente exotérmicas e o calor produzido é usualmente suficiente para trazer os reagentes até a temperatura da reação.

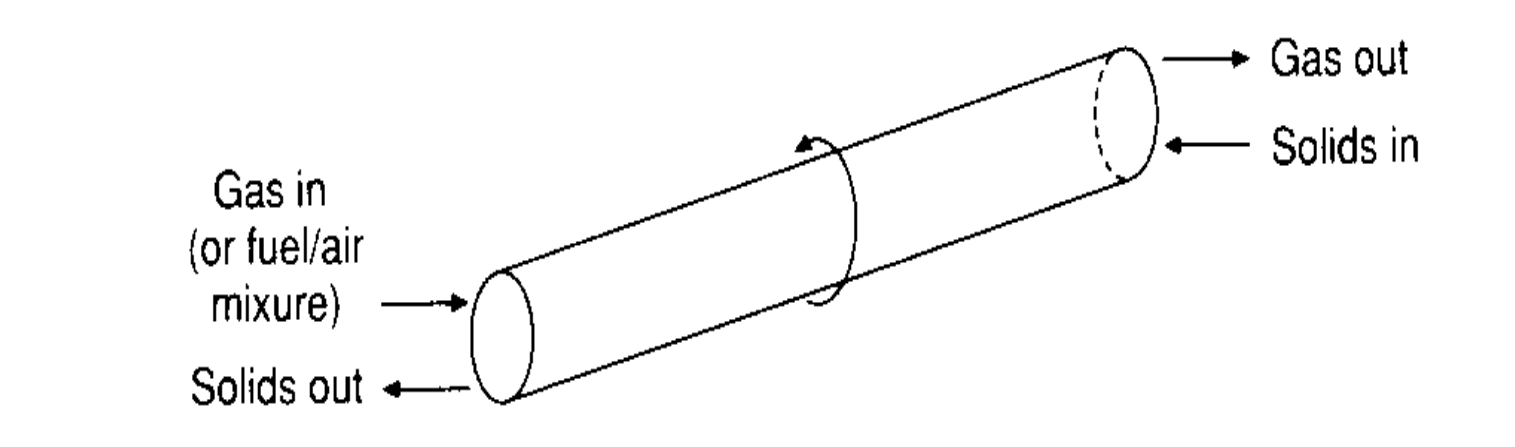
Ustulação : é um processo no qual a mistura mineral é aquecida a temperaturas abaixo do ponto de fusão ou sinterização do mineral, na presença de um gás, normalmente o ar, provocando uma alteração química.

Ex. $2\ ZnS + 3O_2 \Leftrightarrow 2\ ZnO + 2SO_2$

$2\ FeS_2 + 5{,}5\ O_2 \Leftrightarrow Fe2O3 + 4\ SO_2$

Também possível : formação de SO_3**, sulfatos, óxidos complexos (**$ZnFe_2O_4$**)**


To stack
Solids onto grates
Ignition hood
Flame
Traveling grates
Discharge
Wind boxes
To suction


Gas out
Solids in
Gas in (or fuel/air mixure)
Solids out

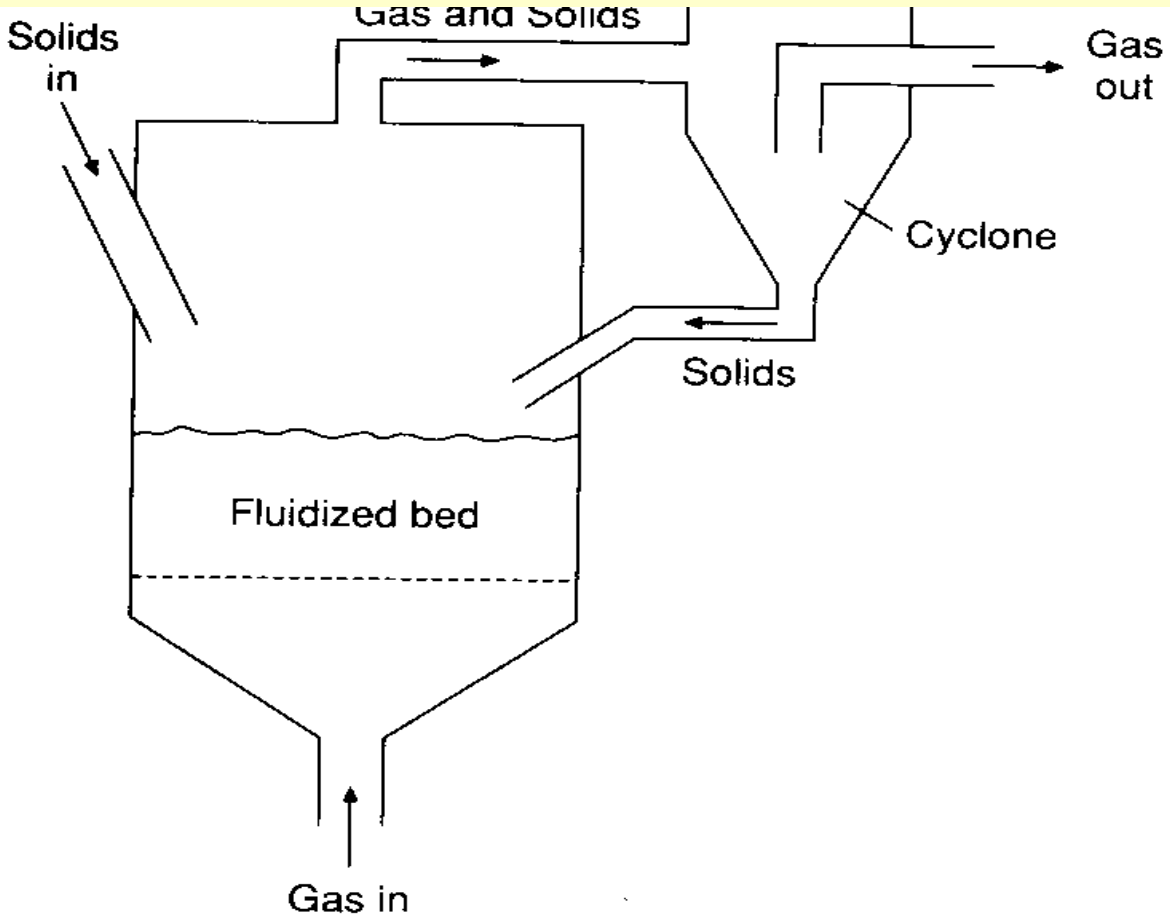
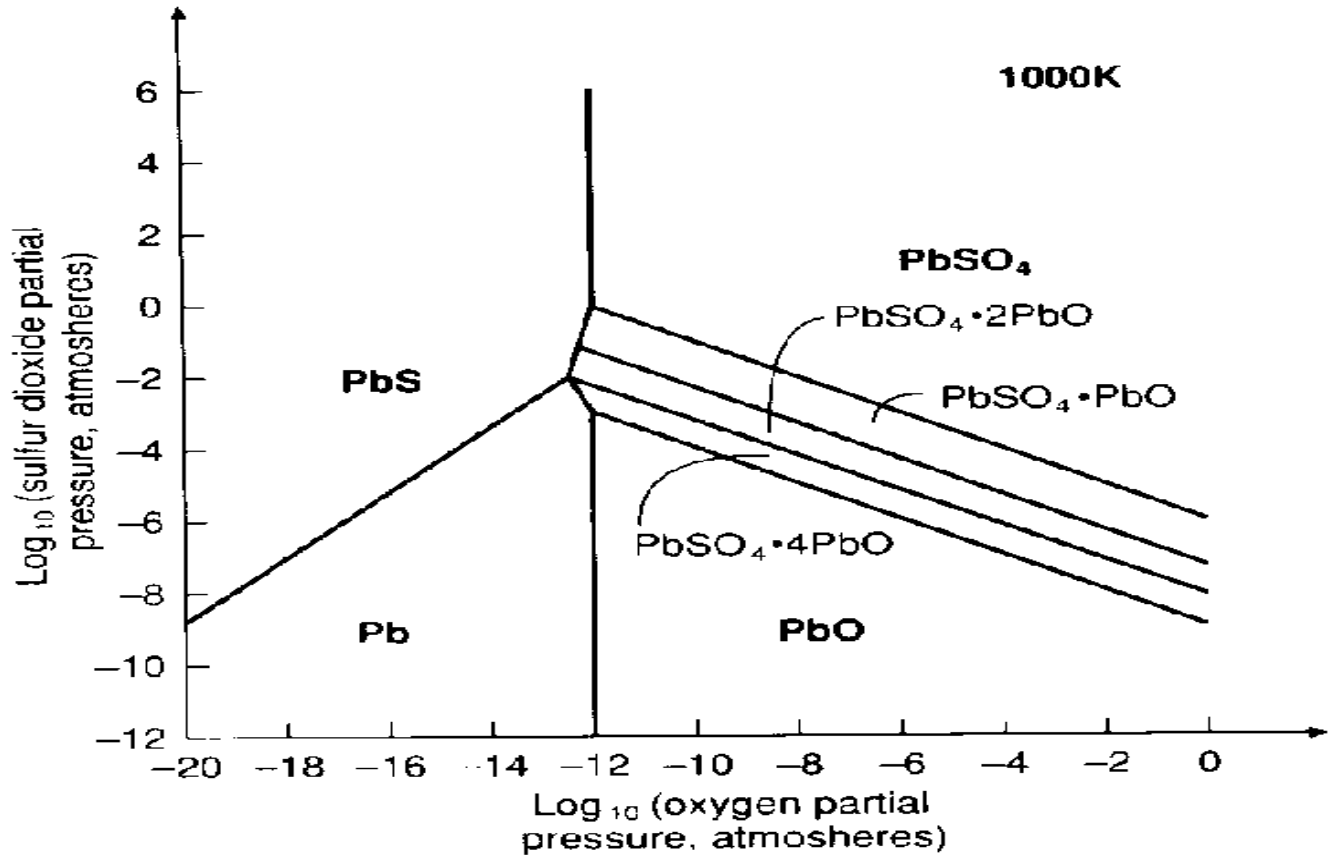

Solids
in
Gas and Solids
Gas
out
Cyclone
Solids
Fluidized bed
Gas in

Diagrama de Predominância Pb-S-O



Embora o objetivo da ustulação seja produzir óxido a partir do sulfeto, existe a possibilidade de produzir sulfato.

Zinc roasting plants

Asturiana de Zinc, Spain

OUTOKUMPU

Roasting over 300,000 tpa of Zinc concentrates in a 123 m^2 fluidized bed.

Minérios típicos que são ustulados : sulfetos de cobre, zinco, chumbo. Nestes casos, o objetivo é converter os metais totalmente ou parcialmente em óxidos, para subsequente tratamento. O SO_2 é então um sub-produto. Quando pirita (FeS_2) é ustulada, o gás é o principal produto, o óxido de ferro é sub-produto.

As reações de ustulação são conduzidas a temperaturas abaixo do ponto de fusão de sulfetos, óxidos e sulfatos, mas altas o suficiente para atingir significativas taxas de reação. Assim, a faixa de temperatura de interesse está entre 500 e 900^{o}C.

O processo de ustulação é normalmente realizado através do contato do sulfeto com o ar em elevadas temperaturas. Uma vez iniciada, a ustulação é autógena, significando que nenhum calor externo é necessário. Isto é devido a natureza exotérmica das reações de ustulação.

As relações de equilíbrio do sistema Me-S-O são usadas para determinar quais fases sólidas, óxido, sulfeto ou sulfato estarão presentes no produto.

A produção de sulfatos por ustulação é desejada se uma etapa subsequente de lixiviação é requerida.

A ustulação em atmosfera redutora é normalmente feita para redução parcial, como é o caso de minério de hematita sendo convertido para magnetita, a qual é então concentrada em separadores magnéticos.

A ustulação em uma atmosfera cloretante ou na presença de cloretos é um método para produção de cloretos metálicos os quais podem ser volatilizados ou lixiviados.

Termodinâmica da ustulação

Sistema : metal; enxofre; oxigênio

Equilíbrio entre substâncias gasosas :

$$S2 + O2 \Leftrightarrow 2\ SO2$$

$$2SO2 + O2 \Leftrightarrow 2\ SO3$$

Para uma dada temperatura, a composição da fase gasosa é definida pela pressão parcial de quaisquer dois dos componentes gasosos. Também, para uma composição fixa da fase gasosa a composição das fases condensadas é fixa.

As linhas que descrevem o equilíbrio entre quaisquer duas fases condensadas são dadas pelas equações tais como

$$Me + SO_2 \Leftrightarrow MeS + O_2$$

$$2Me + O_2 \Leftrightarrow 2\,MeO$$

$$2\,MeS + 3\,O_2 \Leftrightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2$$

$$2\,MeO + 2\,SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\,MeSO_4$$

$$MeS + O_2 \Leftrightarrow MeSO_4$$

Se o metal forma vários sulfetos e óxidos, equações adicionais devem ser consideradas para a formação de MeS_2, Me_2O_3 e $Me_2(SO_4)_3$, etc.. Também, sulfatos básicos como $MeO.MeSO_4$ podem existit

a) Ustulação ocorrendo de sulfeto para óxido com aumento da temperatura. Ao final do processo a temperatura cai e algum sulfato pode ser formado

b) Sulfato é formado a baixas temperaturas. Porf meio de calor adicional a temperatura é aumentada até que o sulfato é decomposto

Esfarelita : (Zn,Fe)S

Pirotita : FeS

Pirita : FeS2

(Zn,??)Fe2O4 : espinélio

Sistema Cu-Fe-S-O Importante na produção pirometalúrgica do cobre

Tecnologia da ustulação : Em anos recentes, a ustulação em leito fluidizado tem se tornado a técnica dominante

A ustulação é um processo altamente exotérmico

$FeS_2 + 2{,}7\ O_2 = 0{,}5\ Fe_2O_3 + 2SO_2$ AH298 = - 833 kJ

$ZnS + 1{,}5O_2 \Leftrightarrow ZnO + SO_2$ H298 = - 442 kJ

$Cu_2S + 1{,}5O_2 = Cu_2O + SO_2$ H298 = -384 kJ

Temperatura adiabática de 1700oC, que é acima do ponto de fusão dos sulfetos e óxidos. Usualmente as perdas são suficientemente grandes para manter a temperatura baixa

Em modernos “flash roasting” e ustulação em leito fluidizado a velocidade de ustulação é muito alta, e as perdas de calor correspondentemente pequenas. Nestes casos o resfriamento pode ser necessário para prevenir a carga de sinterizar.

Resfriamento: adição de vapor d'água diretamente no leito fluidizado; tubos com a água de refrigeração colocados na parede do reator

O calor contido nos gases de ustulação pode ser usado para a produção de vapor