

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No capítulo anterior, foram apresentadas as principais propostas para obtenção do dissulfeto de ferro. A rota pirometalúrgica se mostra bastante interessante devido à cinética mais favorável, permitindo menores tempos de reação.

A matéria-prima escolhida foi o Fe_2O_3 , ou hematita, e, a razão desta escolha se deve às características técnicas e econômicas deste material:

- Boa reatividade ao enxofre (termodinâmica)
- Disponibilidade alta
- Custo baixo

A partir destas observações espera-se obter uma pirita de elevada pureza, devido às boas características de reação do Fe_2O_3 com o enxofre, com um custo final reduzido, devido à abundância destas matérias primas.

3.1. Avaliação Termodinâmica

A primeira abordagem realizada sobre a reação de síntese considera a interação entre a hematita e o enxofre gasoso. Todavia, o gás rico em enxofre será obtido pela vaporização do mesmo, inicialmente, em pó e, desta forma, é preciso avaliar corretamente quais as espécies predominantes de enxofre na forma gasosa, para diferentes temperaturas. Por este motivo, foi elaborado um diagrama de equilíbrio de espécies de enxofre gasoso.

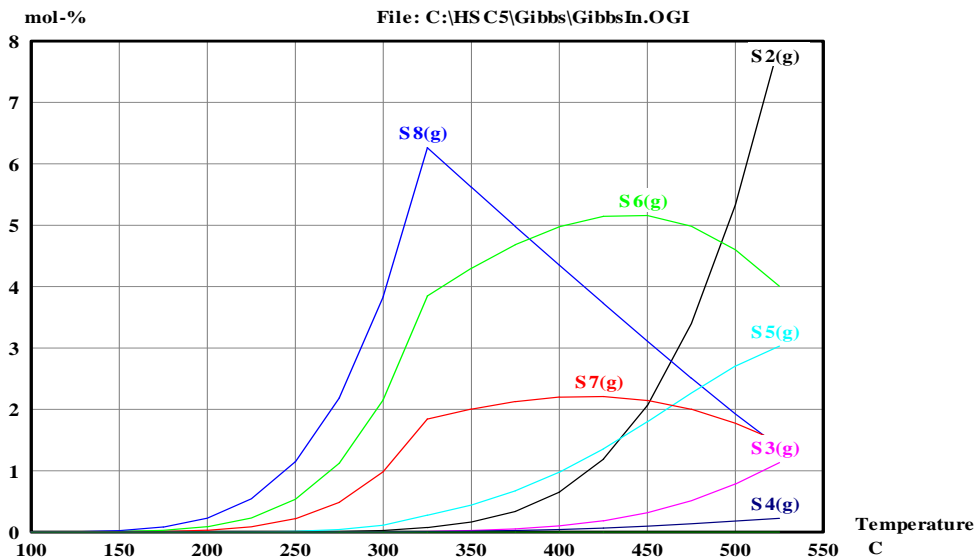


Figura 3.1 – Diagrama de distribuição de espécies de enxofre gasoso numa atmosfera de argônio [18].

O diagrama de equilíbrio acima mostra que para temperaturas abaixo de 400⁰C as espécies S₈ e S₆ são predominantes. Na medida em que a temperatura aumenta ocorre um aumento da quantidade de S₂, em detrimento das de S₆ e S₈.

A partir das pressões parciais de cada espécie de enxofre, é possível elaborar um gráfico que determine a pressão de vapor total do enxofre em função da temperatura, através das equações 3.1 a 3.3.



$$K_{eq} = pS_{n(g)}, \text{ considerando } aS_{(l)} = 1 \text{ (enxofre puro)} \quad (3.2)$$

$$total_{(g)} = \sum_{n=1}^8 pS_{n(g)} \quad (3.3)$$

O gráfico abaixo é o resultado das relações demonstradas nas equações acima e mostra que a partir de 250⁰C a pressão de vapor total do enxofre aumenta, exponencialmente, até valores próximos de 1 atm.

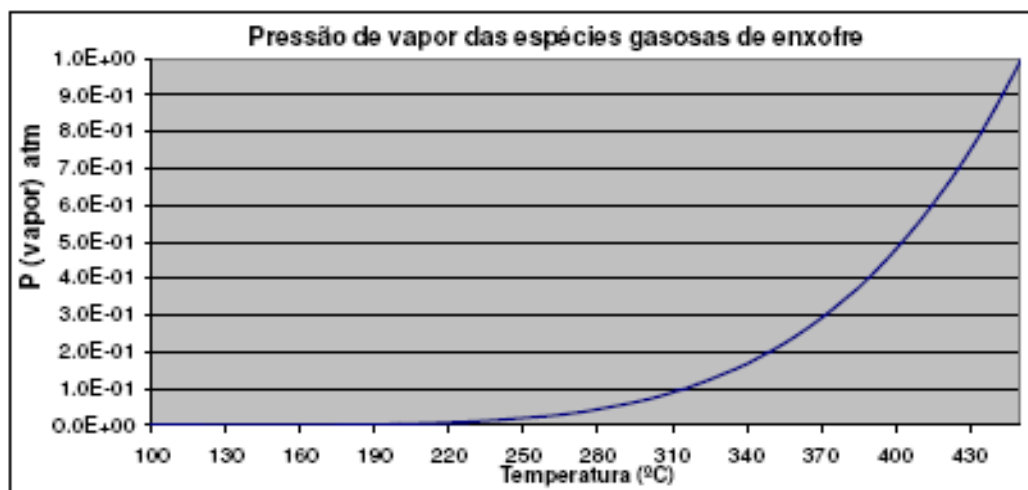


Figura 3.2 – Pressão de vapor de enxofre total em função da temperatura [16].

Após as considerações a respeito da vaporização do enxofre é necessário analisar a viabilidade termodinâmica do processo, estudando a reação principal baseado no critério de variação de energia de Gibbs. Na Tabela 3.1, estão apresentados os dados termodinâmicos para a reação do enxofre vaporizado diatômico, já que esta é a espécie em maior concentração nas temperaturas mais altas (>400°C), com a hematita.

Tabela 3.1 – Dados termodinâmicos para a reação de Fe₂O₃ e S_{2(g)}[18].

Fe ₂ O ₃ + 2.75S _{2(g)} = 2FeS ₂ + 1.5SO _{2(g)}				
T	deltaH	deltaS	deltaG	K
C	kJ	J/K	kJ	
300,000	-319,725	-244,270	-179,722	2,402E+016
400,000	-321,119	-246,507	-155,183	1,104E+012
500,000	-322,836	-248,878	-130,416	6,483E+008
600,000	-325,185	-251,725	-105,392	2,020E+006

A partir dos dados acima, destaca-se a constante de equilíbrio da reação que decresce com o aumento da temperatura e, mesmo a 600°C, Keq=2,02E6, valor característico de uma reação quase irreversível. A constante de equilíbrio da reação acima pode ser representada pela equação 3.4.

$$K_{eq} = \frac{a_{SO_2(g)}^{1,5} \cdot a_{FeS_2}^2}{a_{Fe_2O_3} \cdot a_{S_2(g)}^{2,75}} \quad (3.4)$$

Mas, como se trata de uma ustulação gás-sólido, em alta temperatura e na pressão atmosférica (pois o reator é aberto, algumas suposições podem ser adotadas:

- FeS_2 e Fe_2O_3 são puros, logo $a_{Fe_2O_3}=a_{FeS_2}=1$ (a é a atividade química);
- Como a temperatura é elevada e a pressão é baixa, os gases tendem a se comportar como ideais, logo $a_{SO_2(g)}=p_{SO_2(g)}$ e $a_{S_2(g)}=p_{S_2(g)}$ (p é a pressão parcial)

Assim, temos a equação 3.5:

$$K_{eq} = \frac{P_{SO_2(g)}^{1,5}}{P_{S_2(g)}^{2,75}} \quad (3.5)$$

Da termodinâmica tem-se: $\Delta G_0 = -RT \cdot \ln K_{eq}$, mas $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \cdot \Delta S_0$. Então, $\frac{-\Delta H_0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_0}{R} = \ln K_{eq}$. A partir desta última expressão, conclui-se que para reações exotérmicas ($\Delta H_0 < 0$), o aumento de temperatura ocasiona uma diminuição do valor da constante de equilíbrio, o que está de acordo com o princípio de Le Chatelier, pois o efeito do incremento de temperatura será maximizado no sentido direto da reação (sentido exotérmico) e, isto pode ser comprovado pela Tabela 3.1.

Da equação 3.5 se pode obter a relação entre a pressão de oxigênio e a pressão de enxofre necessária para a síntese do FeS_2 . É conveniente, ainda, realizar uma abordagem mais completa sobre o sistema Fe-S-O através dos diagramas de predominância que permitem identificar as fases mais estáveis para diferentes condições operacionais (temperatura e pressões parciais), possibilitando a determinação de janelas de operação adequadas.

Os diagramas de predominância são construídos escolhendo-se os três componentes que caracterizam o sistema. A partir desta informação, podem-se identificar as fases formadas pelas diferentes reações entre os componentes do sistema e cada reação terá a sua constante de equilíbrio, que será somente função da temperatura e determinará a relação entre as variáveis escolhidas para ordenada e abscissa do diagrama.

Para avaliar o sistema Fe-S-O, que é o objeto do presente estudo, foram levantados diagramas de predominância utilizando o programa HSC Chemistry 5.1, onde a ordenada é a pressão de enxofre gasoso diatômico e a abscissa é a pressão de oxigênio diatômico, para temperaturas entre 300 e 600°C, que são observados nas Figura 3.3 a 3.6.

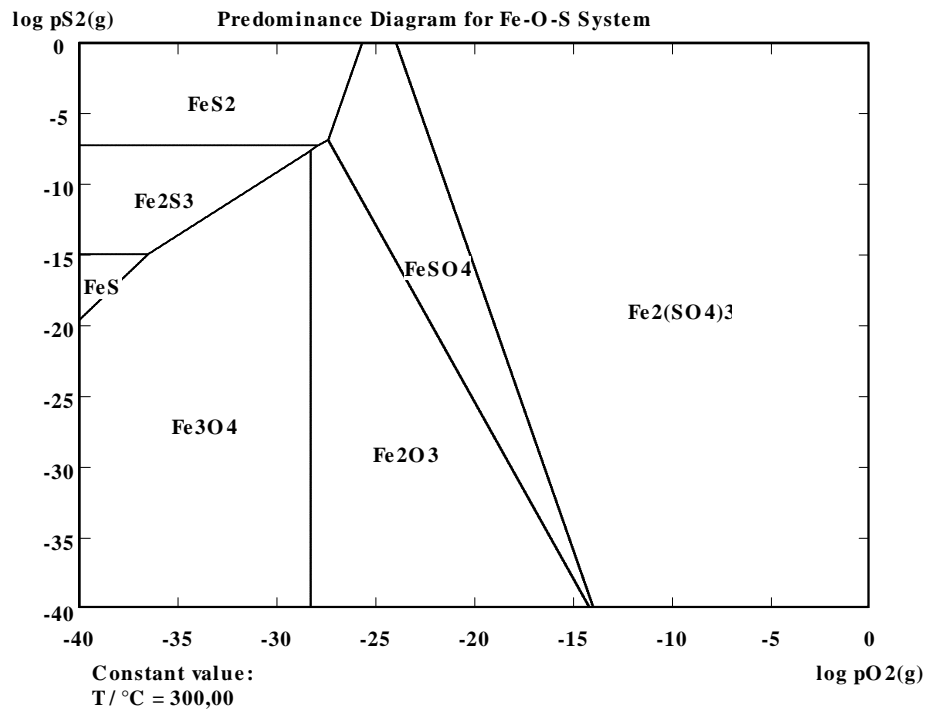


Figura 3.3 - Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para temperatura de 300°C [18].

No diagrama de predominância, para $T=300^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.3), as fases observadas são óxidos, sulfatos e sulfetos de ferro, destacando-se a forte tendência de formar espécies ligadas com o oxigênio. Para formar os sulfetos são necessárias pressões de oxigênio muito baixas ($\sim 10^{-30}$ atm) e, especificamente, para o dissulfeto de ferro, é necessária uma pressão de enxofre superior a 10^{-10} atm. Para atingir pressões de oxigênio tão baixas é necessário uma purga com um fluxo de gás inerte, em um sistema aberto e, desta forma, a única fonte de oxigênio será a própria hematita que reage com excesso de enxofre para formar o dissulfeto e, cujo oxigênio liberado forma a espécie $\text{SO}_{2(\text{g})}$.

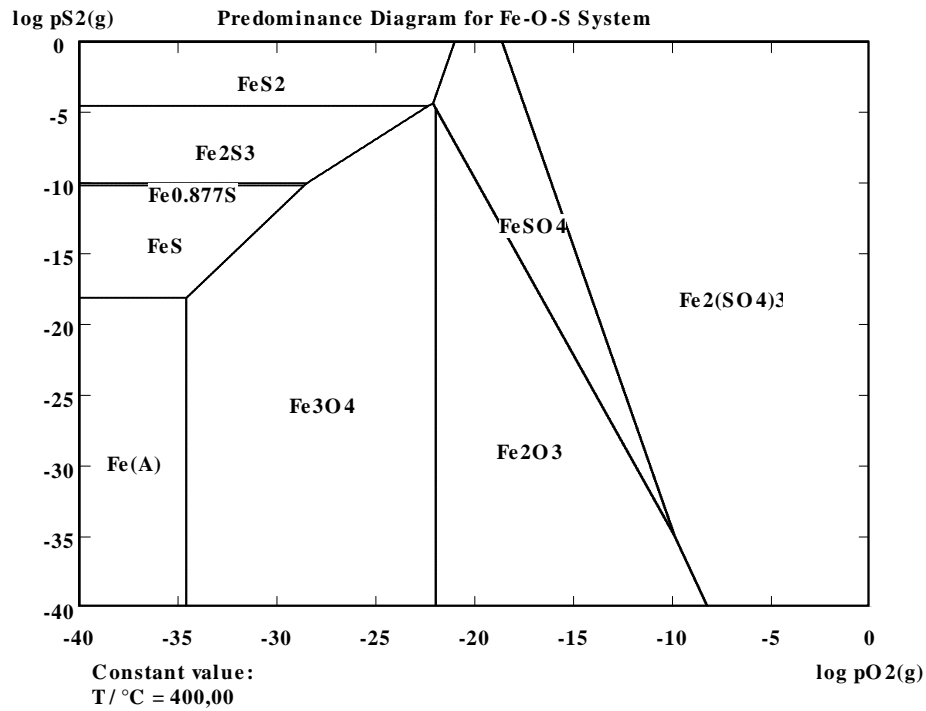


Figura 3.4 - Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para temperatura de 400°C [18].

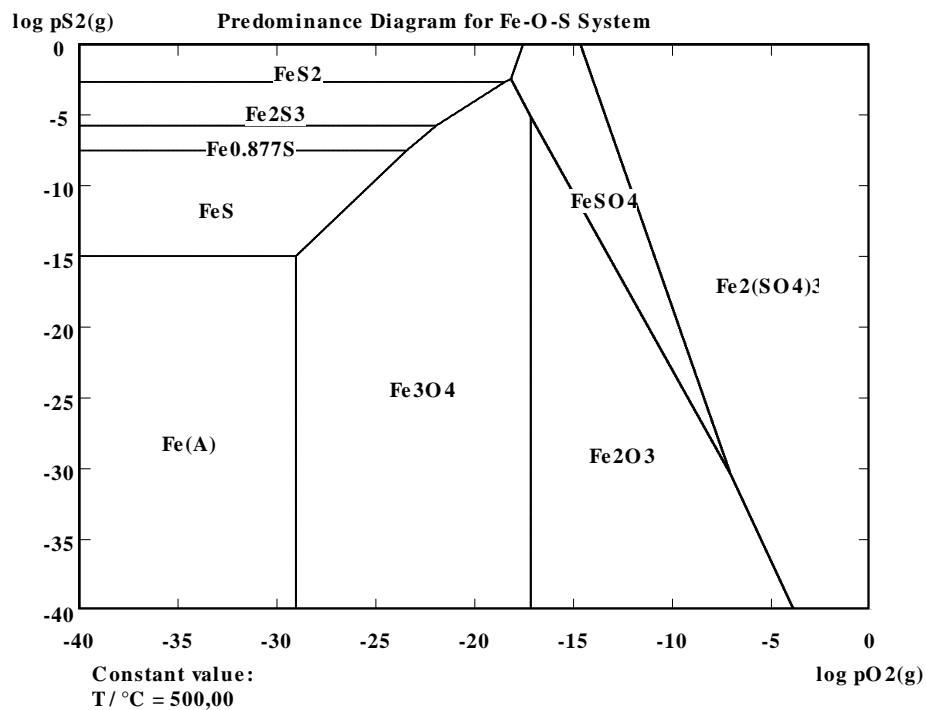


Figura 3.5 - Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para temperatura de 500°C [18].

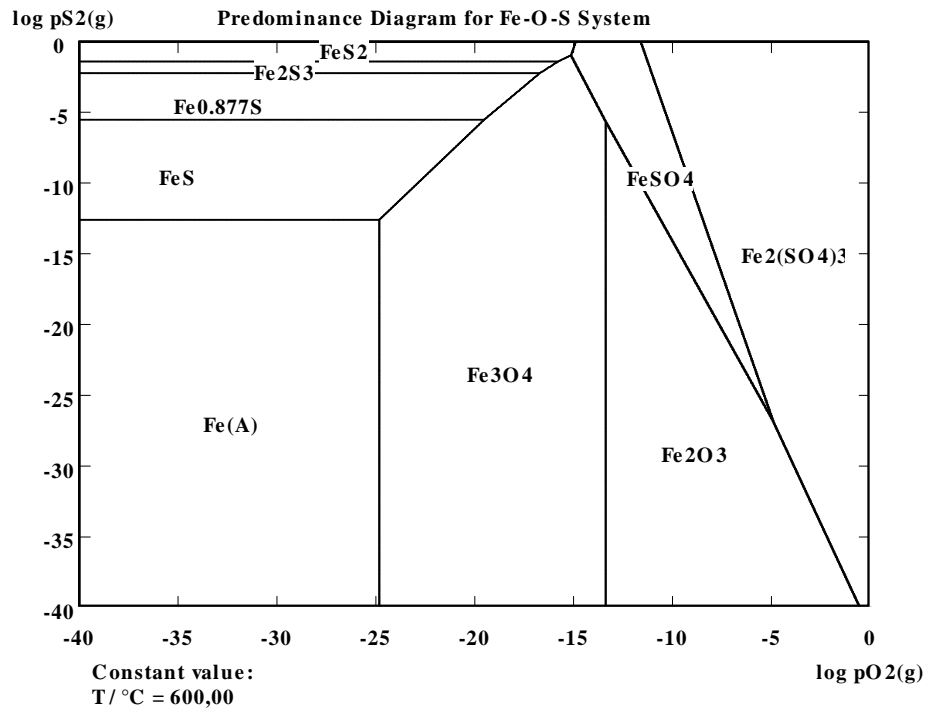


Figura 3.6 - Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para temperatura de 600°C [18].

Nos diagramas acima, observa-se que o aumento da temperatura aumenta o campo de predominância dos sulfetos e do ferro metálico, em detrimento de óxidos e sulfatos. Destaca-se, ainda, a ampliação progressiva do campo da pirrotita ($\text{Fe}_{0,877}\text{S}$ ou Fe_7S_8 ou $\text{FeS}_{1,14}$), a partir da temperatura de 400°C (Figura 3.4). Entretanto, para formar o FeS_2 torna-se necessária uma pressão de vapor de enxofre maior ($\sim 10^{-2}$ atm) e pressões de oxigênio ainda muito baixas ($\sim 10^{-17}$ atm).

Para avaliar, objetivamente, o efeito da pressão de oxigênio na síntese da pirita, foram elaborados dois diagramas de predominância adicionais (Figuras 3.7 e 3.8). No primeiro diagrama, considerou-se a pressão de oxigênio no ar atmosférico. Nestas condições, a preferência é da formação de óxido ou sulfatos, dependendo da pressão de enxofre e da temperatura e não há possibilidade de sintetizar qualquer sulfeto de ferro.

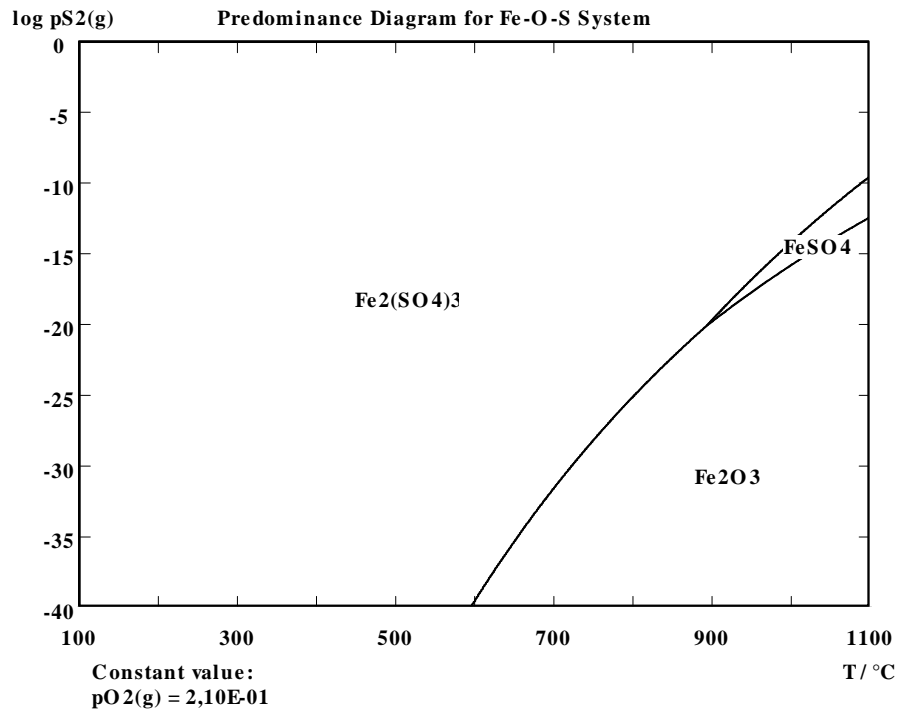


Figura 3.7 – Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para $p_{O_2}=0,21$ atm [18].

No segundo diagrama, a pressão de oxigênio é $1E-20$ atm e, nessas condições, para formar a pirita, a temperatura deve estar entre a 500 e 700°C e a pressão de enxofre maior que 10^{-5} atm, aproximadamente.

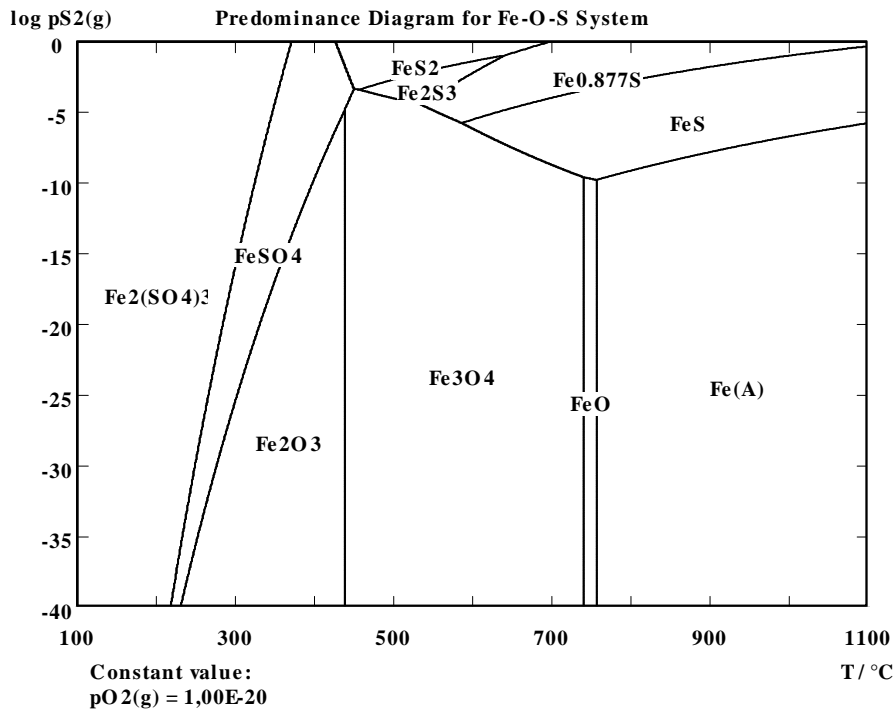


Figura 3.8 – Diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para $p_{O_2}=10^{-20}$ atm [18].

3.2.Reações em Leito Fluidizado

O sistema proposto neste trabalho utiliza reação em alta temperatura e, como já foi mencionado, uma característica destas reações é a elevada energia térmica disponível que minimiza o controle da taxa de reação por energia de ativação química. Mas, para obtermos a maior eficiência, trabalhando o conceito de baixos tempos de reação e altas conversões é preciso entender o que limita a velocidade deste tipo de processo.

Na engenharia de processos de alta temperatura é comum se mencionar a necessidade de agitadores, homogeneizadores, injetores (por vezes supersônicos), agentes espumantes, entre outros. Mas o que esses nomes têm em comum? Na realidade estas soluções buscam melhorar as taxas de reação que nestes processos são controladas não quimicamente, mas por transporte de massa e calor, principalmente. Ou seja, para processos em alta temperatura devem-se buscar alternativas tecnológicas para melhorar o contato dos reagentes e aumentar as taxas de transporte de massa e calor. Para reações de ustulação gás-sólido, uma

maneira de se conseguir estes resultados é a utilização de um sistema de leito fluidizado.

O conceito do reator de leito fluidizado prescreve que as partículas do reagente sólido sejam colocadas em suspensão pela ação de um gás de araste e/ou reagente. De acordo com Isaac Newton, um sistema estará em equilíbrio mecânico se e, somente se, o somatório de forças agindo sobre o mesmo for nulo e, aplicando este conceito a uma partícula em suspensão, temos o equacionamento abaixo (3.6).

$$F_{\text{resultante}} = F_g (\text{força gravitacional}) + E (\text{empuxo}) + F (\text{força de arraste}) = 0 \quad (3.6)$$

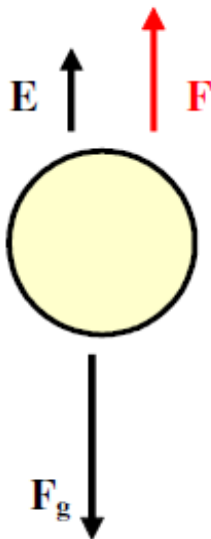


Figura 3.9 – Esquema da distribuição de forças atuando sobre uma partícula num fluxo gasoso.

A maior parte das relações fluidodinâmicas conhecidas é baseada em trabalhos experimentais e utilizam números adimensionais que se baseiam nas propriedades físicas dos fluidos. Para determinar o regime de fluidização é preciso conhecer a velocidade mínima do gás fluidizante que permita estabelecer o equilíbrio de forças expresso na equação 3.6. O conceito de velocidade mínima de fluidização está bem expresso na Figura 3.10 que mostra a variação da perda de carga do gás e da permeabilidade do leito de acordo com a velocidade do gás.

É importante ressaltar que o conceito de permeabilidade do leito considera apenas os espaços vazios entre as partículas sem incluir a porosidade das mesmas.

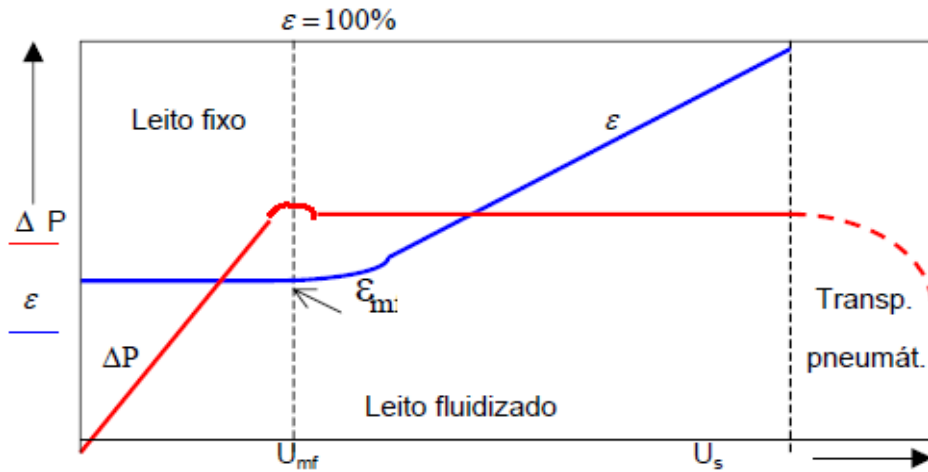


Figura 3.10 – Perda de carga do gás em função da velocidade num modelo de leito fluidizado.

A interpretação do gráfico acima pode ser simplificada nos passos abaixo:

- Regime de leito fixo: permeabilidade (ε) é constante e igual a porosidade inicial do leito (sem fluxo de gás); a perda de carga do gás aumenta com o aumento da velocidade ou da vazão;
- Regime de fluidização: a velocidade mínima de fluidização foi atingida (U_{mf}), a partir da qual as partículas estão em suspensão e a permeabilidade do leito aumenta sob uma perda de carga constante;
- Após uma velocidade limite ou terminal (U_t) as partículas são totalmente carregadas para fora do reator por transporte pneumático, levando a redução sucessiva de perda de carga.

Alguns autores propõem correlações experimentais a partir dos números de Reynolds e Arquimedes que são expressos pelas equações 3.7 e 3.8.

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot \rho_g \cdot g}{\mu^2} \quad (3.7)$$

$$U = \frac{Re \cdot \mu}{d_p \cdot \rho_g} \quad (3.8)$$

Onde:

d_p = diâmetro da partícula

ρ_s = densidade do sólido

ρ_g = densidade do gás

μ = viscosidade do fluido

g = aceleração da gravidade

A Tabela 3.2 ilustra diversas correlações experimentais entre os números adimensionais Ar e Re e a velocidade mínima de fluidização.

Tabela 3.2. Relações experimentais para a velocidade mínima de fluidização [24].

Autores	Correlações para a estimativa de U_{mf}
Leva (1959)	$U_{mf} = \frac{0,702 \cdot (dp)^{1,62} \cdot (\rho_s - \rho_g)^{0,95}}{\rho_g^{0,05} \cdot \mu^{0,88}}$
Wen & Yu (1966) ($dp > 100 \mu m$)	$U_{mf} = \frac{\mu}{dp \cdot \rho_g} [(33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar)^{0,5} - 33,7]$
Goroshko, Rozenbaum & Todes (1966)	$U_{mf} = \frac{\mu}{dp \cdot \rho_g} \left[\frac{Ar}{(1400 + 5,2 \cdot \sqrt{Ar})} \right]$
Baeyens & Geldart (1973)	$Ar = 1823 \cdot Re_{mf}^{1,07} + 21,27 \cdot Re_{mf}^2$
Babu, Shah & Talwalker (1978)	$U_{mf} = \frac{\mu}{dp \cdot \rho_g} [(25,25^2 + 0,0408 \cdot Ar)^{0,5} - 25,25]$
Richardson & Grace (1982)	$U_{mf} = \frac{\mu}{dp \cdot \rho_g} [(25,7^2 + 0,0365 \cdot Ar)^{0,5} - 25,7]$
Geldart & Abrahamsen (1981) ($dp < 100 \mu m$)	$U_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho_g)^{0,934} \cdot g^{0,934} \cdot dp^{1,8}}{1111,4^{0,87} \cdot \rho_g^{0,066}}$
Thonglomp, Hiquily & Laguerie (1984)	$U_{mf} = \frac{\mu}{dp \cdot \rho_g} [(31,6^2 + 0,0425 \cdot Ar)^{0,5} - 31,6]$

3.2.1. Fluidização Agregativa

Para um sistema gás-sólido, o modo de fluidização é agregativo e, dependendo da velocidade do gás, ocorrem diferentes modos de fluidização agregativa, conforme a Figura 3.11.

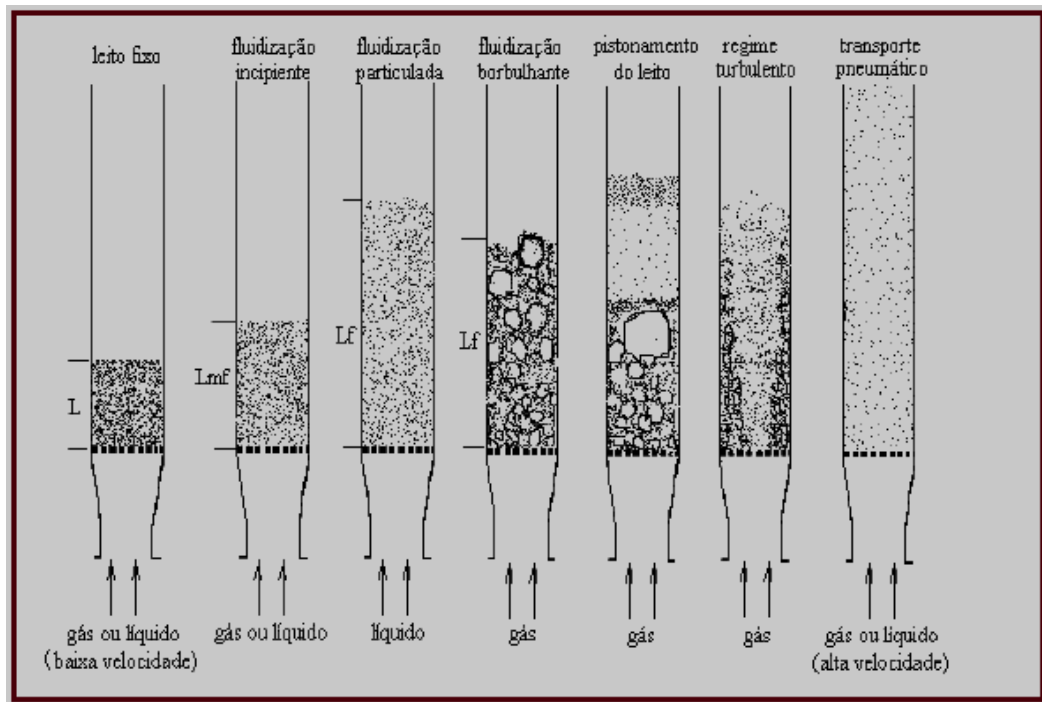


Figura 3.11 – Diferentes regimes de fluidização em função da velocidade do fluido [24].

Assim como existem relações experimentais para determinar a velocidade mínima de fluidização, também há equacionamentos que determinam a velocidade mínima para fluidização particulada, borbulhante, pistonamento, turbilhonamento e transporte pneumático. Nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 são mostradas relações para determinação das velocidades mínimas de borbulhamento, pistonamento e transporte pneumático, respectivamente.

Tabela 3.3. Expressões para determinação da velocidade mínima de fluidização em regime borbulhante [24].

Expressões para o regime borbulhante	
Velocidade de ascensão de uma única bolha, U_{br} .	$U_{br} = 0,71 \cdot \sqrt{g \cdot db_m}$ $U_b = U - U_{mf} + U_{br}$
Velocidade de ascensão de um conjunto de bolhas, U_b .	
Diâmetro inicial da bolha, db_o	$db_o = \frac{1,38}{g^{0,2}} \left[\frac{A \cdot (U - U_{mf})}{N_{or}} \right]^{0,4} \dots\dots \text{Davidson \& Schuler}$ $db_o = \frac{1,63}{g^{0,2}} \left[\frac{A \cdot (U - U_{mf})}{N_{or}} \right]^{0,4} \dots\dots \text{Darton et al. (1977)}$ $db_o = \frac{1,43}{g^{0,2}} \left[\frac{A \cdot (U - U_{mf})}{N_{or}} \right]^{0,4} \dots\dots \text{Geldart (1972)}$ $db_o = 34,7 \left[\frac{A \cdot (U - U_{mf})}{N_{or}} \right]^{0,4}$ $db_o = 0,376 (U - U_{mf})^2$
A, Área do reator	
N_{or} , número de bicos	
g, aceleração da gravidade..	
Placas perfuradas → Placa porosa →	
	Mori & Wen (1975)
Tamanho máximo estável, db_m .	$db_m = 1,64 \cdot [A \cdot (U - U_{mf})]^{0,4}$ $db_m = 37,4 \cdot [\pi \cdot D^2 \cdot (U - U_{mf})]^{0,4} \dots\dots \text{Mori \& Wen (1975)}$
Tamanho da bolha a uma altura dada do leito, $db_{(H)}$	$db_{(H)} = db_m - (db_m - db_o) \cdot e^{\left(-0,3 \frac{H}{D}\right)} \dots\dots \text{Mori \& Wen (1975)}$ $db_{(H)} = 0,54 \cdot (U - U_{mf})^{0,4} \cdot (H + 4 \cdot \sqrt{A \cdot N_{or}})^{0,8} \cdot g^{-0,2} \dots\dots \text{Darton (1977)}$
H, altura do leito. D, diâmetro do reator.	

Tabela 3.4. Expressões para determinação da velocidade mínima de pistonamento [24].

Autores	Velocidade mínima de pistonamento, U_{mp}
Stewart & Davidson (1967) (Para leito muito profundo, quando : $H_{mf} > 60 \cdot D^{0,175}$)	$U_{mp} = U_{mf} + 0,07 \cdot \sqrt{g \cdot D}$
Baeyens & Geldart (1974)	$U_{mp} = U_{mf} + 0,16 \cdot (1,34 \cdot D^{0,175} - H_{mf})^2 + 0,07 \cdot \sqrt{g \cdot D}$

Tabela 3.5. Expressões para determinação da velocidade mínima de transporte pneumático [24].

Autores	Correlações
Lee & Kim (1990)	$Re_{cr} = 2,916 Ar^{0,354}$
Perales et al (1991)	$Re_{cr} = 1,415 Ar^{0,483}$
Bi & Fan (1992)	$Re_{cr} = 2,28 Ar^{0,419}$
Adanez et al. (1993)	$Re_{cr} = 2,078 Ar^{0,458}$
Tsukada, Nakamishi & Horio (1994)	$Re_{cr} = 1,806 Ar^{0,458}$
Chehbouni et al. (1995)	$Re_{cr} = 0,169 Ar^{0,545} \left(\frac{D}{d_p} \right)^{0,3}$

3.2.2. Diagrama de Grace

A partir das relações fluidodinâmicas apresentadas, anteriormente, é possível construir um diagrama que permite avaliar o estado fluidodinâmico, o modo e o regime de fluidização num reator. Para isto são definidas as grandezas adimensionais de diâmetro de partícula (d_p^*) e velocidade do fluido (U^*), de acordo com as equações 3.9 e 3.10.

$$d_p^* = Ar^{\frac{1}{3}} = d_p \cdot \left[\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.9)$$

$$U^* = Re/Ar^{\frac{1}{3}} = U \cdot \left[\frac{\rho_g^2}{g(\rho_s - \rho_g)\mu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

Na Figura 3.12 é apresentado um modelo do diagrama de Grace, destacando as faixas de operação.

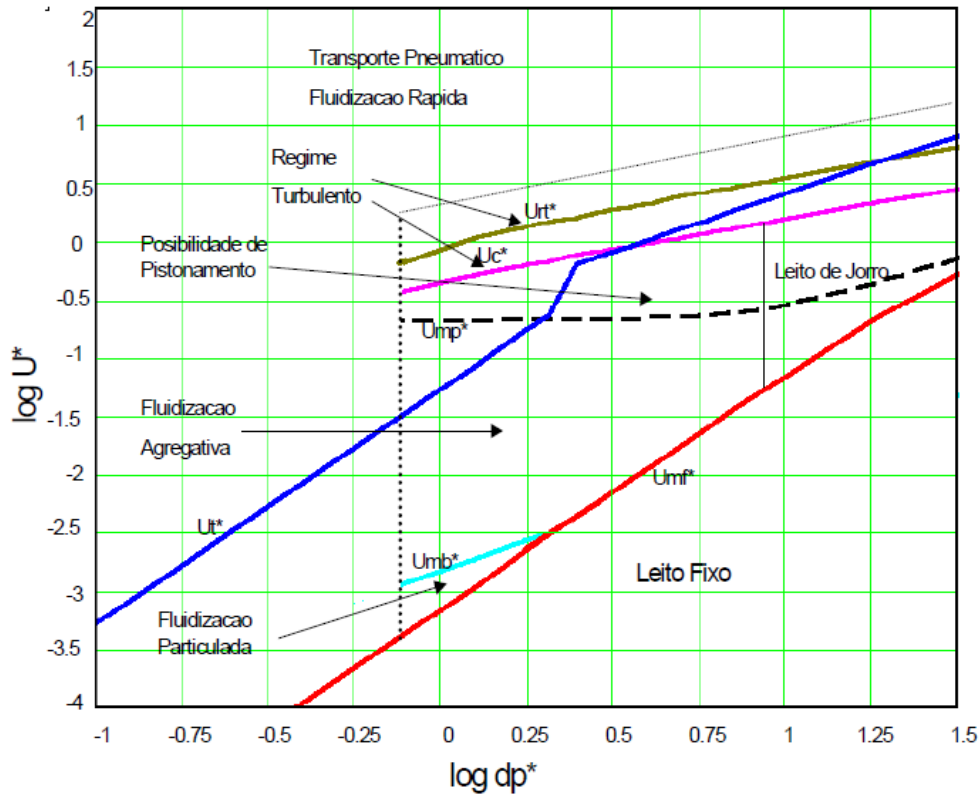


Figura 3.12. Diagrama de Grace, ilustrando as regiões de diferentes modos (agregativo e particulado) e regimes de fluidização (leito fixo, pistonamento e regime turbulento) [24].

Como descrito no diagrama da Figura 3.6, é necessário determinar, a partir de equações as fronteiras entre os regimes de fluidização:

- Leito fixo/fluidizado: U_{mf}^*
- Leito fluidizado/transporte pneumático: U_t^*
- Regime de borbulhamento: U_{mb}^*
- Regime de pistonamento: U_{mp}^*
- Regime turbulento: U_c^* e U_{rt}^* .

As relações que definem as velocidades adimensionais para cada regime de fluidização são apresentadas.

$$U_{mf}^* = \frac{1}{d_p^*} \cdot \left[(25,7^2 + 0,0365 \cdot d_p^{*3})^{\frac{1}{2}} - 25,7 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

$$U_t^* = \frac{d_p^*}{18}, \text{ para } Re < 0,4 \quad (3.12)$$

$$U_t^* = d_p^* \left(\frac{4}{225} \right)^{\frac{1}{3}}, \text{ para } 0,4 < Re < 500 \quad (3.13)$$

$$U_t^* = (3,1 \cdot d_p^*)^{\frac{1}{2}}, \text{ para } 500 < Re < 2000 \quad (3.14)$$

$$U_{mb}^* = 33 \cdot d_p^* \cdot \left[\frac{\mu^{0,7} \cdot \rho_g^{1,3}}{g^2 (\rho_s - \rho_g)^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

$$U_{mp}^* = \frac{1}{d_p^*} \cdot \left[(25,7^2 + 0,0365 \cdot d_p^{*3})^{\frac{1}{2}} - 25,7 \right] + 0,07 \cdot \sqrt{D} \cdot \left[\frac{(g^{0,5} \cdot \rho_g^2)}{(\rho_s - \rho_g) \mu} \right]^{1/3} \quad (3.16)$$

$$U_c^* = 3,0 \cdot \left[\frac{\rho_s \rho_g}{g(\rho_s - \rho_g)} \cdot d_p^* \right]^{\frac{1}{2}} - 0,17 \cdot \left[\frac{\rho_g^2}{g(\rho_s - \rho_g) \mu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.17)$$

$$U_{rt}^* = 7,0 \cdot \left[\frac{\rho_s \rho_g}{g(\rho_s - \rho_g)} \cdot d_p^* \right]^{\frac{1}{2}} - 0,77 \cdot \left[\frac{\rho_g^2}{g(\rho_s - \rho_g) \mu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

Nas equações 3.9 a 3.18:

- d_p = diâmetro da partícula
- d_p^* = diâmetro adimensional
- ρ_s = densidade do sólido
- ρ_g = densidade do gás
- μ = viscosidade do fluido
- g = aceleração da gravidade
- D = diâmetro do reator.