

# **BALANÇO TÉRMICO DA USTULAÇÃO OXIDANTE DE UM CONCENTRADO DE MOLIBDENITA**

Eduardo de Albuquerque Brocchi; Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro  
Rua Marquês de São Vicente, 225. Gávea - CEP 22453-900  
Rio de Janeiro-RJ, Brasil

## **Resumo**

O presente trabalho dá continuidade aos estudos realizados nos últimos anos acerca do comportamento de um concentrado sulfetado de molibdênio (molibdenita) quando submetido a uma atmosfera oxidante. Inicialmente, foi feita uma abordagem, teórica e experimental, sobre a ustulação deste concentrado onde as condições operacionais mais favoráveis foram detectadas. A partir destes resultados foi projetado, e posto em funcionamento, um forno rotativo trabalhando em regime de batelada. Os resultados positivos motivaram a idéia de transformá-lo em um reator semi-contínuo onde, em determinados intervalos de tempo, fosse feita a remoção de parte da carga ustulada e a concomitante adição de concentrado. Tal procedimento para ser implementado dentro de condições otimizadas exige o conhecimento e a previsão do comportamento térmico do sistema reacional, o qual é dependente da temperatura e da massa existente no interior do reator assim como da massa a ser adicionada e, naturalmente, da exotermicidade da reação desejada (ustulação oxidante da molibdenita). Assim sendo, foi desenvolvido um balanço térmico que contemplasse tal situação, através da elaboração de planilhas de cálculos que permitissem que os efeitos de variáveis relevantes do procedimento (massa remanescente de óxido de molibdênio no interior do forno, massa e temperatura da carga adicionada de concentrado sulfetado de molibdênio, composição do gás oxidante) fossem avaliados em termos da temperatura interna a ser alcançada no reator. Os resultados mostraram, claramente, que a temperatura do reator é sensível a estas variáveis. Por exemplo, considerando uma massa já ustulada de 350kg de óxido mantida à 700°C no interior do reator, identificou-se que um carregamento de 150kg de concentrado seguido pela ustulação com ar em excesso de 200%, proporciona um aumento da temperatura do forno para um valor próximo a 760°C. Nestas condições observou-se, também, que sucessivas operações de carregamento fazem com que o reator evolua para um patamar de temperatura aproximadamente constante, da ordem de 775°C, devido à menor quantidade de calor disponível no sistema para o aquecimento dos produtos da reação de ustulação. Os resultados contribuíram no planejamento da implementação operacional desejada.

**PALAVRAS-CHAVE:** molibdenita, ustulação oxidante, balanço térmico

## 1. INTRODUÇÃO

O molibdênio é um metal com diversas aplicações, sendo a mais importante delas como elemento de liga em aços e superligas (Habashi, 1997), uma vez que a sua adição confere algumas propriedades específicas a esses materiais (Lepora, 2007). Dentre essas, podem-se destacar a melhora das propriedades mecânicas da liga assim com o aumento da sua resistência à corrosão.

A principal ocorrência desse metal na natureza se dá através da molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) (Smirnov, 1982). Esse mineral possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal e, na maioria dos casos, é encontrado associado a silicatos. Entretanto, o aproveitamento industrial do molibdênio se dá principalmente a partir da trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), particularmente no setor siderúrgico. Assim sendo, é necessária a transformação do  $\text{MoS}_2$  em  $\text{MoO}_3$ , a qual se dá a partir da ustulação oxidante da molibdenita, onde os átomos de enxofre são liberados na forma de  $\text{SO}_2(\text{g})$  permitindo que os átomos de oxigênio ocupem esses espaços formando uma espécie oxidada mais estável.

Em geral, as reações de ustulação oxidante de sulfetos metálicos se caracterizam por serem altamente exotérmicas, ou seja, liberam uma elevada quantidade de calor. Neste sentido, no que diz respeito aos processos industriais, torna-se necessário um conhecimento aprimorado do comportamento térmico do sistema reacional, particularmente em processos contínuos ou com carregamentos intermitentes do concentrado sulfetado, visto que tais iniciativas envolvem uma troca significativa de calor no interior dos reatores.

Dentro desse contexto, os objetivos do presente trabalho estão relacionados com o desenvolvimento de um estudo teórico acerca do balanço térmico de uma reação de ustulação oxidante de um concentrado de molibdenita em termos de temperatura, variação do excesso de ar e da massa adicionada ( $\text{MoS}_2$ ). O estudo deve ser aplicado para um reator em operação e que dispõe no seu interior de uma certa quantidade de material já ustulado ( $\text{MoO}_3$ ).

## 2. BREVE REVISÃO TERMODINÂMICA DA USTULAÇÃO DO $\text{MoS}_2$ COM $\text{O}_2(\text{g})$

O sistema reacional molibdênio-oxigênio-enxofre foi estudado anteriormente com o objetivo de se identificar as condições operacionais adequadas para que um concentrado de molibdenita pudesse ser transformado em  $\text{MoO}_3$  (Brocchi, 2009). Essa avaliação foi realizada a partir de diagramas de variação da energia livre padrão de Gibbs, diagrama de variação da entalpia de reação da ustulação do  $\text{MoS}_2$ , diagramas de predominância e diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio. A Figura 1 apresenta as variações da energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) para as principais reações deste sistema reacional. Foi observada a possível formação de diferentes espécies oxidadas, algumas inclusive na fase gasosa, sendo o trióxido de molibdênio sólido aquele que se apresenta como o composto mais estável até cerca de  $800^\circ\text{C}$ . Todavia, para temperaturas superiores ocorre a formação da fase líquida. Esta ocorrência é claramente identificada no diagrama de variação da entalpia de reação ( $\Delta H^\circ$ ), ilustrado na Figura 2, onde é possível perceber uma descontinuidade positiva no seu valor por volta de  $800^\circ\text{C}$ , indicando a existência, nessa temperatura, de uma transformação de fase em algum dos produtos reacionais. Como o  $\text{SO}_2$  se encontra na forma gasosa, a única possível mudança está relacionada às espécies oxidadas de molibdênio.

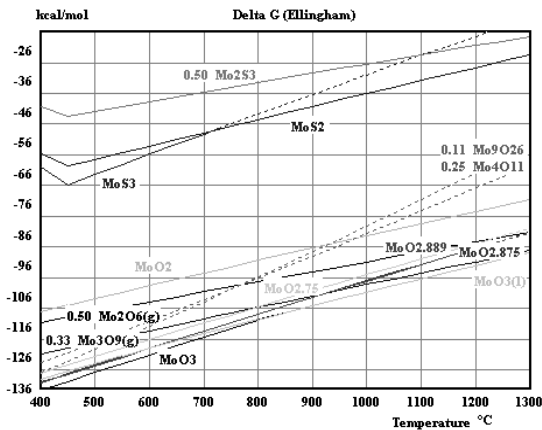


Fig.1 – Diagrama  $\Delta G^\circ$  para os sistemas Mo/O<sub>2</sub> e Mo/S<sub>2</sub>. (Brocchi, 2009)

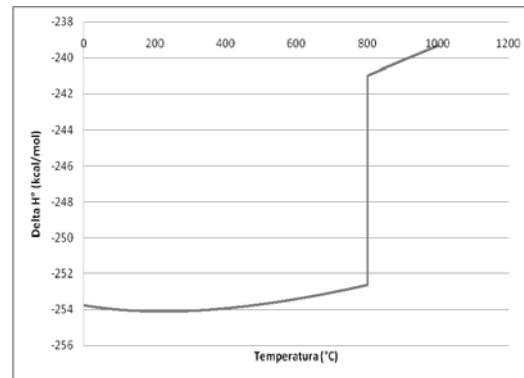


Fig. 2 – Diagrama da variação da entalpia da reação em função da temperatura ( $\Delta H^\circ$ )

A possível formação de diferentes óxidos de molibdênio é também atestada numa avaliação do diagrama de predominância em função das pressões parciais de O<sub>2</sub>(g) e SO<sub>2</sub>(g), como mostra a Figura 3. Nota-se que, a 700°C, o MoO<sub>3</sub> se apresenta como o óxido mais estável quando o sistema reacional é submetido a altas pressões parciais de O<sub>2</sub>(g). Mesmo considerando uma possível formação simultânea de diferentes óxidos, capaz de ser identificada a partir do diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio, mostrado na Figura 4, observa-se que o trióxido de molibdênio sólido se estabelece como o principal produto reacional até aproximadamente 800°C.

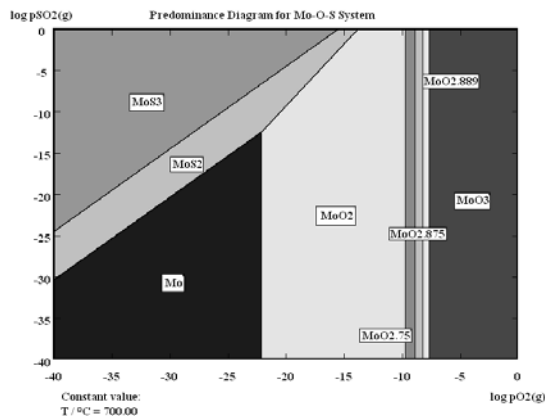


Fig.3 – Diagrama de Predominância para o sistema Mo-O-S, T=700°C

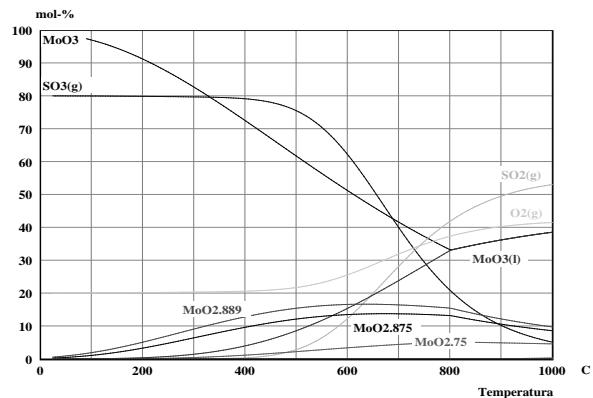


Fig.4 – Diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio em função da temperatura a partir de MoS<sub>2</sub> considerando um excesso de 50% de O<sub>2</sub>(g), (Brocchi, 2009)

Então, para elaboração do balanço térmico, considerou-se a formação única do MoO<sub>3</sub>, visto que este óxido apresenta-se como o mais estável produto da reação do concentrado de molibdenita com oxigênio e, assim, simplificando os cálculos respectivos.

### 3. METODOLOGIA DE CÁLCULO DO BALANÇO TÉRMICO

O balanço térmico foi conduzido através uma planilha de cálculos relacionados com a troca de massa e energia de um processo de ustulação realizado num forno rotativo inicialmente projetado para o regime de batelada. Todavia, com a intenção de utilizá-lo dentro de um regime

semi-contínuo, foi considerada a idéia de uma alimentação intermitente de concentrado. Esta se daria; após a remoção de parte do material, já ustulado e presente no interior forno na forma de  $\text{MoO}_3$ ; através do carregamento de uma quantidade específica de concentrado ( $\text{MoS}_2$ ). Assim sendo, a ustulação desta nova carga de molibdenita é levada a efeito no interior do forno em meio ao trióxido de molibdênio remanescente no mesmo. Para avaliação desta iniciativa tecnológica o balanço térmico do sistema torna-se algo relevante. A Figura 5 fornece os dados quantitativos associados com o procedimento previsto assim como as condições operacionais reinantes no forno.

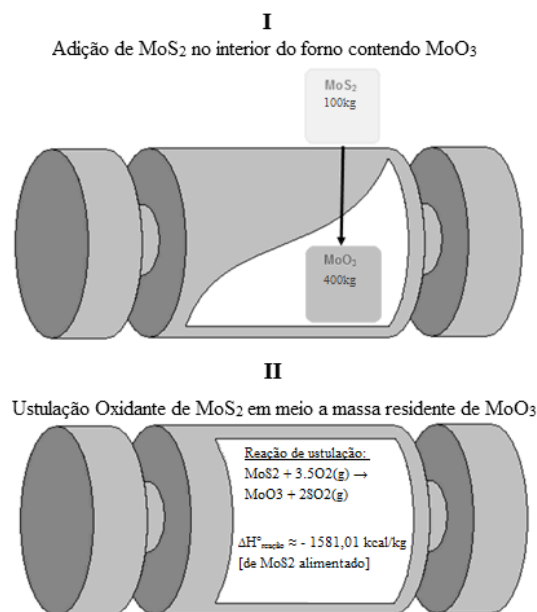


Fig. 5 – Ilustração do processo de carregamento de  $\text{MoS}_2$  em um reator contendo  $\text{MoO}_3$  já ustulado e subsequente ustulação oxidante.

Os cálculos realizados nesse balanço térmico foram conduzidos em duas etapas sequenciais, sendo a primeira destas relacionada com a troca de calor entre o  $\text{MoS}_2$  carregado e o  $\text{MoO}_3$  contido no reator e a segunda incorporando os efeitos da reação dessa carga de molibdenita submetida a um fluxo de ar. Desta forma, pode-se obter a temperatura resultante do procedimento global, considerando; tanto as eventuais alterações da mesma causadas pela adição de material frio no interior do forno e pela exotermicidade da ustulação, como as perdas térmicas associadas com o calor absorvido pelas espécies gerada ao longo da ustulação ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  em excesso,  $\text{N}_2(\text{g})$ ).

Para implementação deste procedimento industrial deve ser previsto o efeito das principais variáveis operacionais sobre a temperatura a ser atingida no interior do reator de modo a não só evitar um possível super-aquecimento mas, também, se estabelecer um controle sobre o comportamento térmico do sistema reacional ao se alterar determinadas condicionantes iniciais. Assim sendo, foram selecionadas as seguintes variáveis: as massas de trióxido de molibdênio e de molibdenita a serem consideradas no início da operação, sabendo-se que a massa total no interior do reator deve ser mantida em 500 kg; a temperatura no interior do forno no momento da admissão dos reagentes e o excesso de ar (em relação à estequiometria da reação) soprado ao longo da ustulação.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As simulações foram realizadas utilizando as equações (1) e (2), uma para cada etapa mencionada, e considerando que os insumos se encontravam na temperatura ambiente. Desta forma, foi inicialmente identificada a temperatura que seria alcançada pelo reator (T de

referência) após a adição da carga de molibdenita para, em seguida, através do balanço entre o calor liberado pela exotermicidade da reação e o calor absorvido pelas espécies introduzidas e geradas no processo, ser calculada a temperatura final a ser, de fato, obtida no interior do reator. Este procedimento de cálculo foi implementado para diferentes níveis das variáveis selecionadas, enquanto as demais condicionantes operacionais permanecem constantes, conforme especificado nas respectivas tabelas a seguir.

$$n_{\text{óxido}} \times c_{\text{óxido}} (T_{\text{forno}} - T_{\text{referência}}) = n_{\text{sulfeto}} \times c_{\text{sulfeto}} (T_{\text{referência}} - T_{\text{alimentação}}) \quad (1)$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} - n_{N_2} \times c_{N_2} (T_{\text{referência}} - T_{\text{alimentação}}) - n_{O_2} \times c_{O_2} (T_{\text{referência}} - T_{\text{alimentação}}) = (n_{\text{óxido}} \times c_{\text{óxido}} + n_{SO_2} \times c_{SO_2} + n_{N_2} \times c_{N_2} + n_{O_2ex} \times c_{O_2ex}) (T_{\text{final}} - T_{\text{referência}}) \quad (2)$$

#### 4.1 Variação do excesso de ar

O efeito do percentual de excesso de ar foi avaliado entre de 0 a 500%. As condições iniciais são aquelas apresentadas na Tabela I e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 6.

Tab.I – Condições operacionais para o estudo da variação do excesso de ar

Massa dos óxidos	400 kg
Massa dos sulfetos	100 kg
Temperatura inicial do forno	700°C

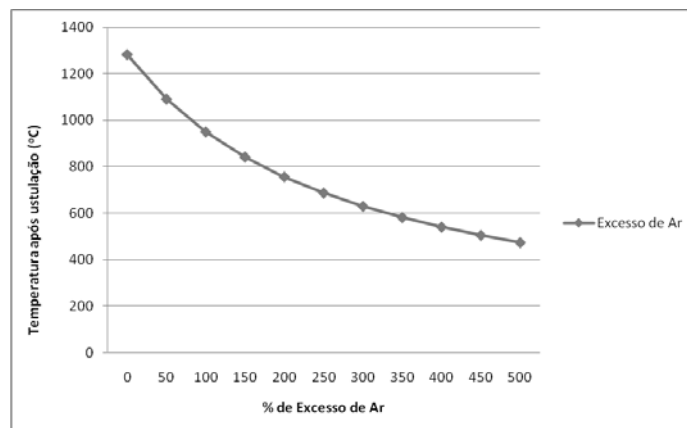


Fig.6 – Efeito do excesso de ar sobre a temperatura final

Observa-se que o aumento do volume gasoso disponibilizado para a ustulação da molibdenita implica numa diminuição da temperatura interna do reator após a ocorrência da reação. Tal fato está associado com o elevado teor de  $N_2(g)$  no ar, utilizado como gás oxidante. Por outro lado, é interessante observar que somente para valores superiores a 250% de excesso a temperatura final do reator será menor do que a sua temperatura inicial. Ou seja, ao se utilizar valores próximo deste excesso não vai ocorrer alteração significativa na temperatura de equilíbrio prevista para o interior do forno, embora o procedimento possa ter uma influência positiva na cinética da reação. Finalmente, percebe-se que os excessos inferiores a 150% podem proporcionar temperaturas finais acima de 800°C, responsáveis por possíveis fusões da carga e perdas de molibdênio por volatilização.

#### 4.2 Variação mássica de $\text{MoO}_3$ e $\text{MoS}_2$ mantendo-se a massa total constante

Nesta simulação estimou-se o efeito da variação de massa dos materiais sólidos sobre a temperatura final do reator. As condições iniciais são aquelas apresentadas na Tabela II e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 7.

Tab. II – Condições operacionais para o estudo da variação mássica

Excesso de ar na mistura	200%
Massa total dos sólidos	500kg
Temperatura inicial do forno	700°C

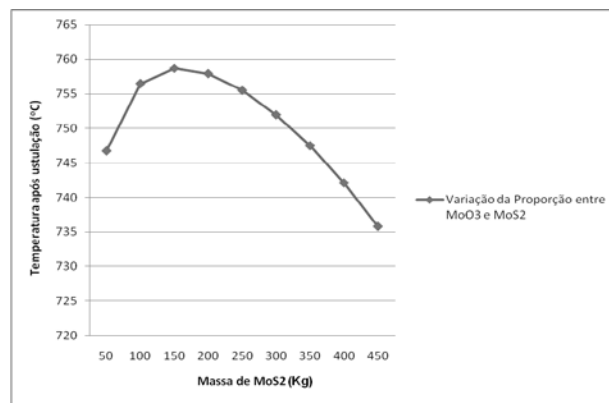


Fig. 7 – Efeito da variação mássica dos sólidos sobre a temperatura final

Verifica-se que o aumento da massa de molibdenita até 150 kg (neste caso para 350kg de  $\text{MoO}_3$ ) é responsável por um acréscimo de temperatura até aproximadamente 759°C. A partir desse ponto, quantidades maiores de molibdenita proporcionam ganhos de temperatura cada vez menores, sendo que para o carregamento máximo de  $\text{MoS}_2$  (50kg de  $\text{MoO}_3$ ) a temperatura a ser atingida estaria em torno de 735°C, valor este ainda maior do que a temperatura inicial. O fato da temperatura final passar por um máximo está relacionado com a temperatura obtida no primeiro estágio do procedimento de cálculo, a qual é sensível, de forma semelhante, à relação entre as massas dos sólidos.

#### 4.3 Variação da temperatura interna do reator

O efeito da variação da temperatura interna do reator pode ser estudado considerando que, após a identificação da temperatura de equilíbrio, um novo carregamento é, sucessivamente, realizado. As condições iniciais são aquelas apresentadas na Tabela III e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 8. Em todos os cálculos a carga inicial de 500 kg é mantida, portanto, no final de cada etapa é retirado 89kg  $\text{MoO}_3$  e re-alimentado 100 kg de  $\text{MoS}_2$ .

Tab. III – Condições operacionais para o estudo da temperatura inicial do reator através operações sucessivas

Excesso de ar na mistura	200%
Massa dos óxidos	400 kg
Massa dos sulfetos	100 kg

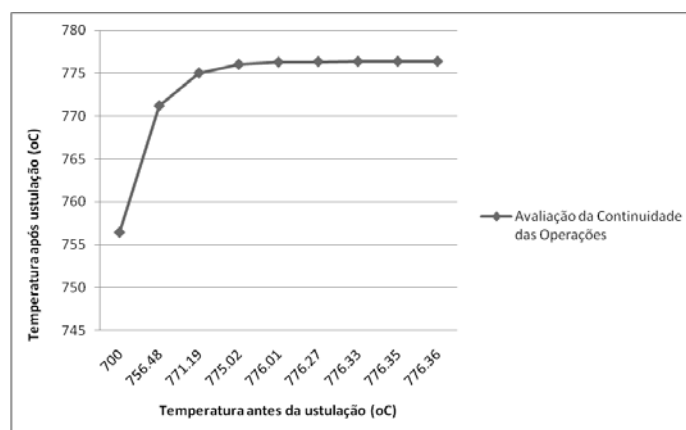


Fig. 8 – Efeito da temperatura inicial do forno sobre a temperatura final

Os resultados indicam, claramente, que apesar do aumento da temperatura final com o aumento da temperatura inicial (decorrente dos primeiros carregamentos sucessivos), atinge-se um patamar pouco superior a 775°C, no qual a temperatura do forno se estabiliza. Observa-se ainda que esta temperatura encontra-se abaixo da temperatura identificada como crítica (800°C) para uma obtenção satisfatória do MoO<sub>3</sub>. A formação desse patamar advém da menor quantidade de energia disponibilizada para o aquecimento dos materiais remanescentes, uma vez que a temperatura interna do reator, oriunda do carregamento de MoS<sub>2</sub>, já está mais elevada e, conseqüentemente, gerando um menor gradiente de calor sensível. Desse modo, os acréscimos de temperatura, ao final da reação, se tornam cada vez menos significativos. Finalmente, é interessante comentar que a utilização de um excesso de ar em torno de 240% seria responsável por uma estabilidade da temperatura inicial (700°C), ou seja, não haveria acréscimo algum desde o início dos carregamentos de MoS<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSÕES

Um estudo baseado na termodinâmica da ustulação oxidante da molibdenita indicou que a formação do trióxido de molibdênio se constitui na sua fase sólida mais estável até a temperatura de aproximadamente 800°C. Para temperaturas superiores pode-se esperar a ocorrência da formação de fases líquidas.

Com base em algumas premissas foi desenvolvido um balanço térmico para acompanhamento dos resultados, em termos da temperatura a ser alcançada, de uma iniciativa operacional aplicada em um forno de ustulação oxidante da molibdenita. Esta iniciativa está baseada na remoção de parte da carga ustulada e na subsequente adição de concentrado em determinados intervalos de tempo, o que vai acarretar uma alteração na temperatura interna do reator. As massas de trióxido de molibdênio e de molibdenita a serem consideradas no início da operação (a massa total no interior do reator deve ser mantida em 500 kg), a temperatura no interior do forno no início da operação e o excesso de ar (em relação à necessidade estequiométrica de oxigênio da reação), foram as variáveis selecionadas para este estudo.

Percebeu-se que o aumento do excesso de ar disponibilizado para a reação resulta na diminuição da temperatura após a ustulação, decorrente da presença de  $N_2(g)$ . Todavia, notou-se também que somente para valores superiores a 250% de excesso a temperatura final do reator será menor do que a sua temperatura inicial. Por exemplo, para um excesso de 100% a temperatura final se estabilizaria em torno de 950 °C.

Observou-se que o efeito da variação mássica dos sólidos sobre a temperatura final atinge a um máximo para 150kg de  $MoS_2$  e 250kg de  $MoO_3$ . Nesta condição, a temperatura final prevista está em torno de 760°C. A partir desse ponto, maiores quantidades de sulfetos resultam em acréscimos de temperatura cada vez menores devido às menores temperaturas de referência atingidas após a troca de calor entre os materiais sólidos.

No que diz respeito à avaliação do efeito da temperatura inicial no interior do reator, percebeu-se que, para as condições estudadas, a temperatura final se estabiliza em um patamar próximo a 775°C. Uma simulação complementar permitiu que se constatasse que a temperatura inicial pode permanecer constante ( $\approx 700^\circ C$ ) quando se utiliza um excesso de ar da ordem de 240%.

Em linhas gerais, o balanço térmico realizado tornou-se uma contribuição adicional para uma tomada de decisão, ao demonstrar a viabilidade de se empregar uma metodologia operacional alternativa em um forno de ustulação oxidante, com ar, de um concentrado de molibdenita. Tal iniciativa pode ser dá, inclusive, através da implementação de carregamentos sequenciais do sulfeto de molibdênio e, assim, transformar um reator tipo batelada em semi-contínuo.

## 6. REFERÊNCIAS

Habashi, F.; Handbook of Extractive Metallurgy; WILEY-VCH, Toronto, 1997.

Lepora, N.; The elements: Molybdenum; Marshall CavendishBenchmark, New York, 2007.

Smirnov, V.I.; Geologia de yacimientos e minerales; Editorial Mir Moscú, 1982.

Brocchi, E.A., Queiróz, C.A.R. Vidal, A.C.; Ustulação de um Concentrado de Molibdenita. Anais do XVIII ENTMME, Gramado, Brasil, 2009.