

Metalurgia de Metais Não-Ferrosos

Metalurgia de Sulfetos

Principais metais que ocorrem na forma de sulfetos: Zn, Pb, Cu

Problema: extrair o metal do sulfeto:

alternativa 1

redução por C ou H₂;

alternativa 2

transformar sulfetos em óxidos, e reduzir os óxidos

alternativa 3

dissolução seguida de purificação da solução e extração eletrolítica do metal

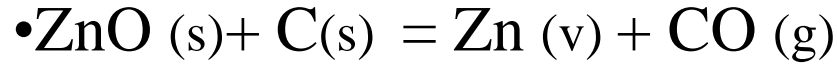
comum para cobre e zinco;

alternativa 4

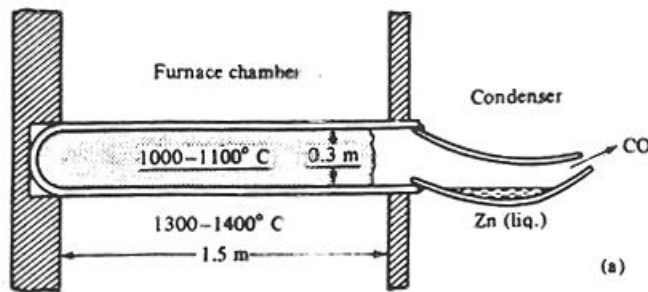
obter o metal diretamente do sulfeto por metalurgia de mattes

Comum para Cu, e também existem processos para Pb e Ni

Redução carbotérmica de minérios de zinco



Retortas horizontais



Retortas verticais

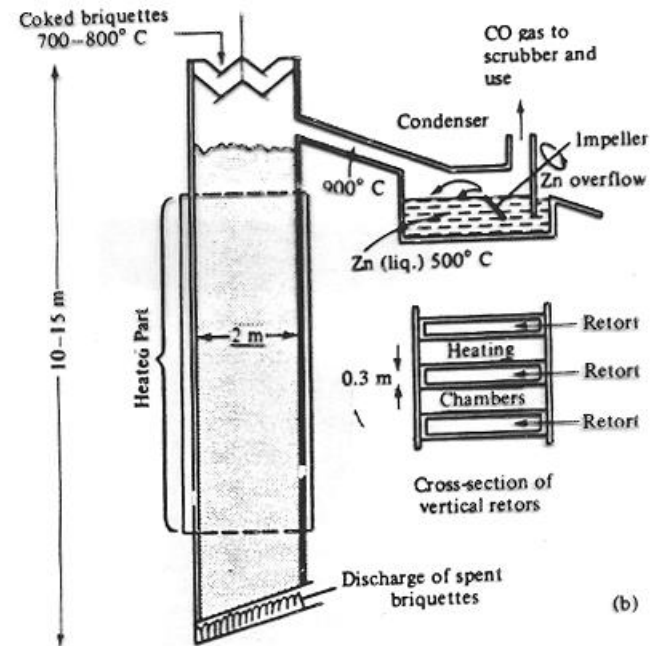


FIGURE 10-7
(a) Horizontal zinc retort. (b) Vertical (New Jersey) continuous zinc retort.

Processo Imperial Smelting

Produção simultânea de zinco e chumbo

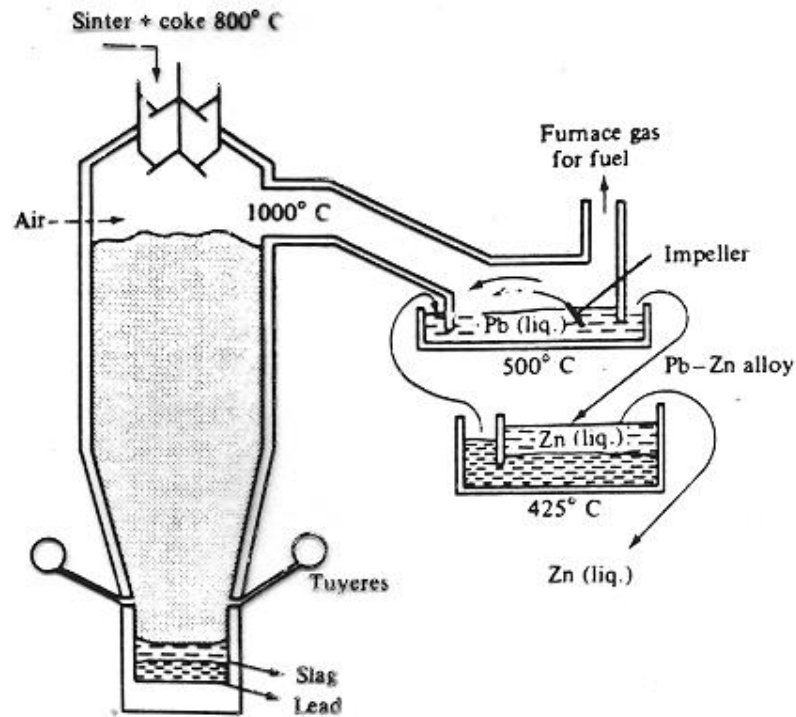


FIGURE 10-8
Principle of the Imperial Smelting Corporation blast furnace for smelting of mixed zinc and lead sinter.

Processo Imperial Smelting

Produção simultânea de zinco e chumbo

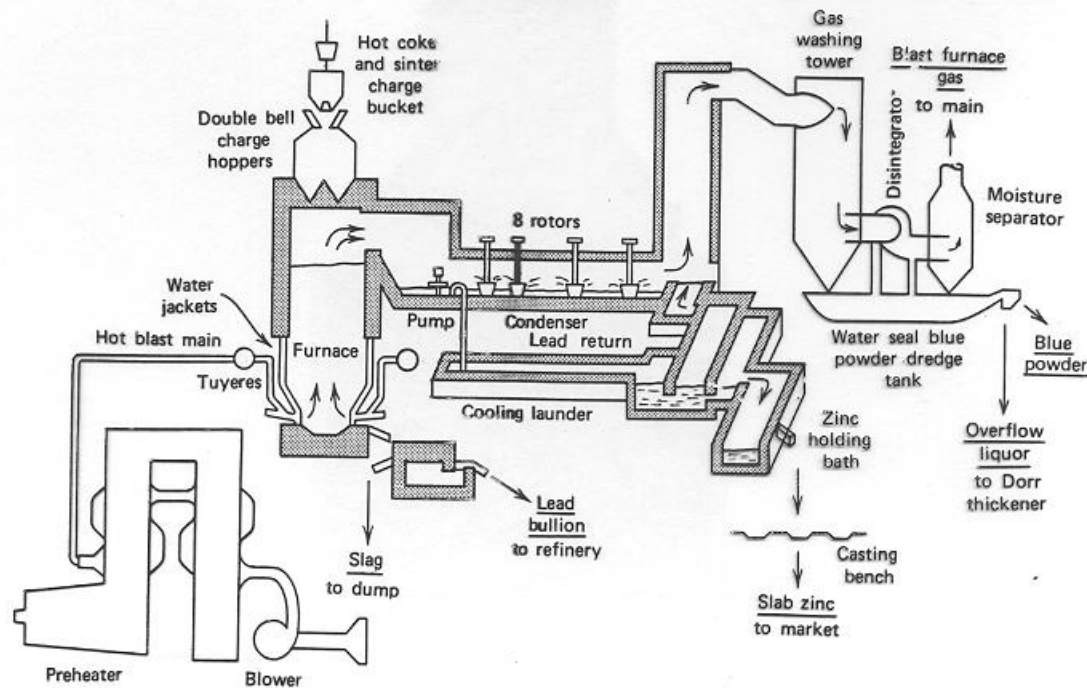


Figure 3.14. Imperial smelting furnace. Source: C. H. Cotterill and J. M. Cigan, Eds., AIME World Symposium of Lead and Zinc, Vol. 2, 1970, p. 687.

Processo eletrotérmico

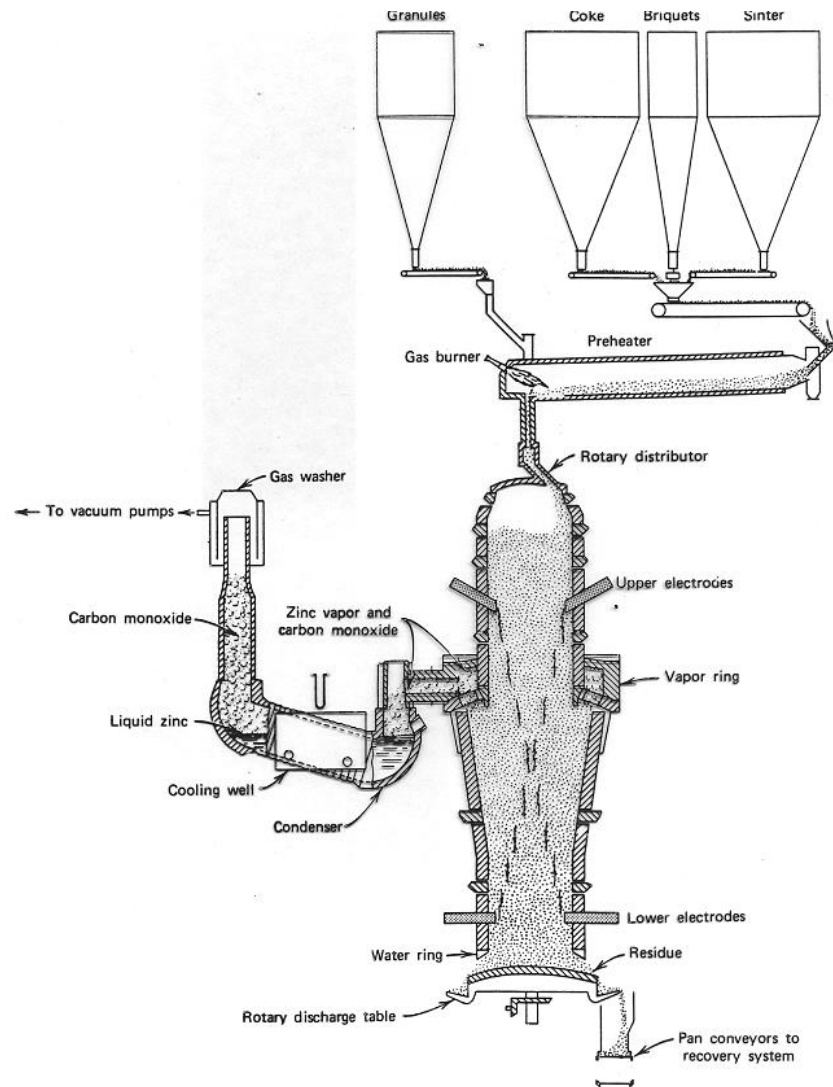


Figure 3.12. Electrothermic zinc furnace. *Source:* Courtesy of St. Joe Minerals Corporation.

Forno de cuba de produção de chumbo

Forno de camisa d' água

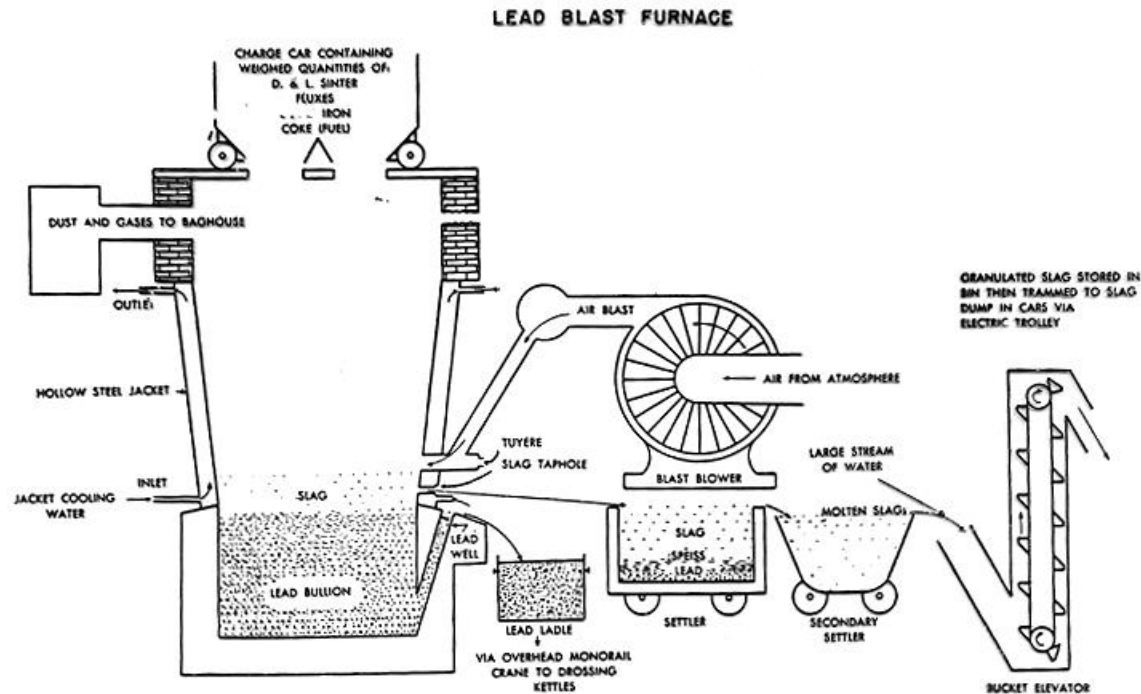
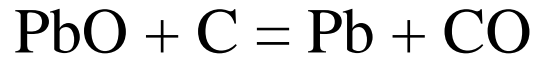


Figure 1.31. Lead blast furnace, open top type. Source: United States Smelting Mining and Refining Company.

Forno de cuba de produção de chumbo

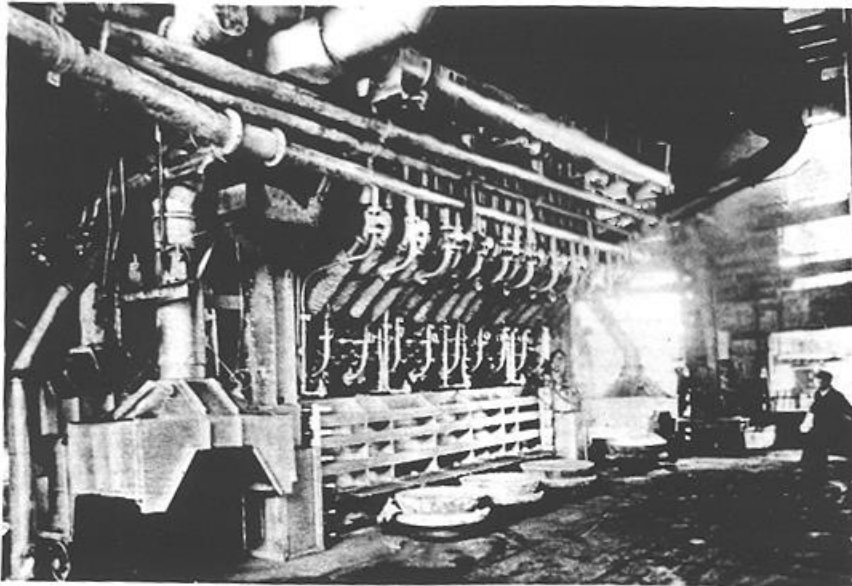


Figure 1.30. Water-jacketed lead blast furnace (Hoboken). *Source:* Courtesy of Metallurgie Hoboken-Overpelt.

The speiss, matte, and slag are relatively insoluble in one another and separate into liquid layers. The speiss is an arsenide of iron, cobalt, and nickel with a specific gravity of 6, the matte a sulfide of copper, iron, cobalt, and nickel with a specific gravity of 5.2, and the slag a silicate of iron, lime, magnesia, and alumina with a specific gravity of 3.6. Any entrained lead and most of the matte and speiss are removed through tap holes in the

Fluxograma de produção de chumbo

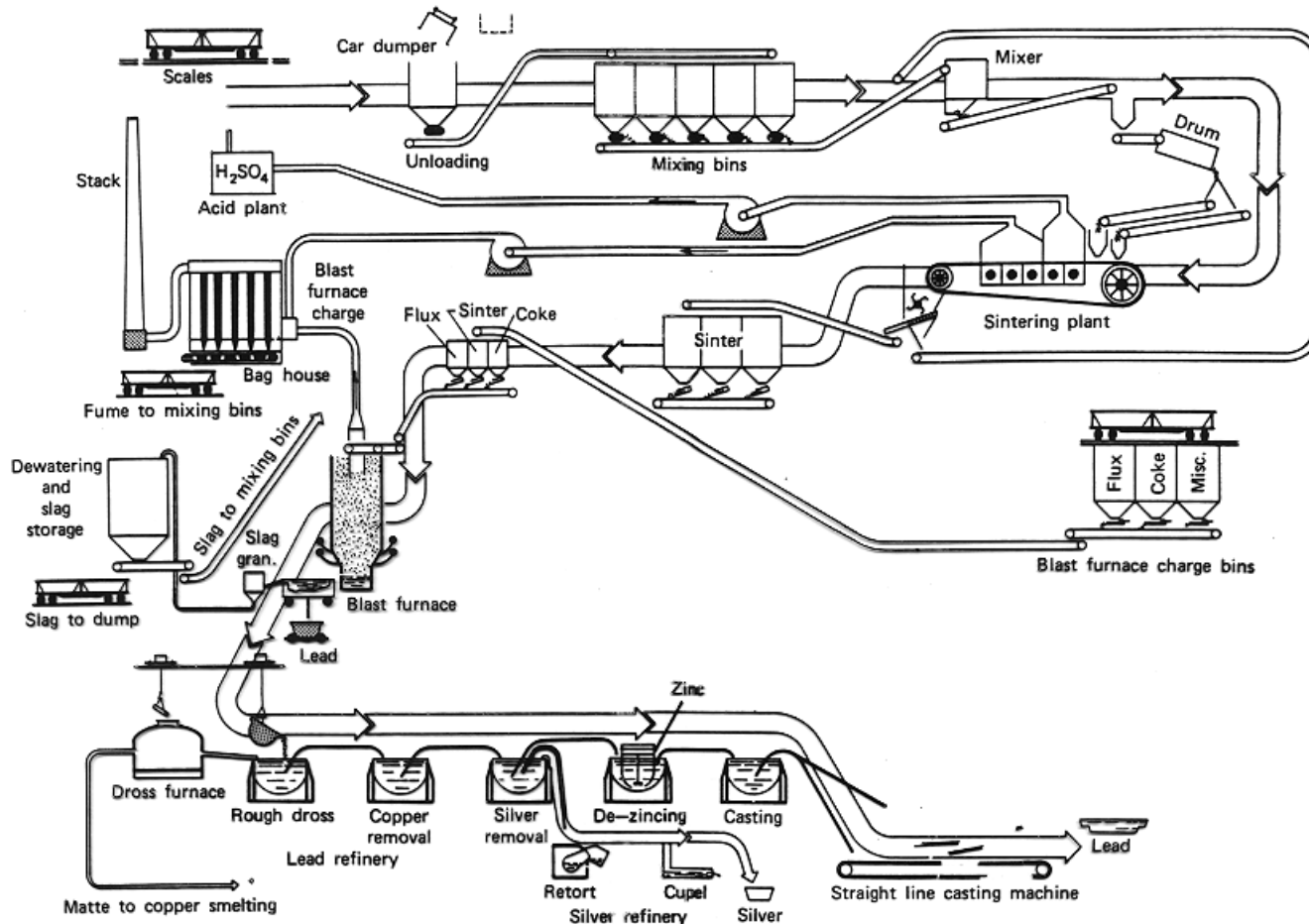


Figure 1.27. Flow sheet of Hercules lead smelter. Source: Courtesy of St. Joe Minerals Corporation.

PIROMETALURGIA DO COBRE

- Principais minerais a partir dos quais o cobre é extraído:

Mineral	Theoretical composition	Theoretical % Cu	Principal occurrence
SULPHIDES			
Chalcopyrite	CuFeS_2	34.6	General
Chalcocite	Cu_2S	79.9	General
Bornite	Cu_5FeS_4	63.3	General
Covellite	CuS	66.4	African Copper Belt
OXIDES			
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	57.5	General
Azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	55.3	General
Chrysocolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2	General
Antlerite	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53.7	Chuquicamata (with other sulphates)

O processo pirometalúrgico de extração e de refino de cobre baseado em metalurgia de mattes (mistura fundida de sulfetos) compreende:

- Fusão dos “mattes” de cobre”
- Conversão dos “mattes de cobre a cobre “blister”
- Refino a fogo do cobre “blister”

- A fusão de “mattes” de cobre implica em se partir de minérios de cobre ricos em sulfetos. Os “mattes” são líquidos constituídos basicamente de Cu_2S e FeS .
- A fusão parte de concentrados parcialmente ustulados , a $1150\text{-}1250\text{ }^\circ\text{C}$, que conduz à formação de dois líquidos imiscíveis: uma escória (contendo óxidos: FeO , Fe_3O_4 , CuO , SiO_2 , CaO , Al_2O_3) e matte de cobre (contendo Cu_2S , FeS).
- Os “mattes” de cobre contem de 30 a 60% Cu. Grau de matte é o teor de Cobre no matte.
- Os mattes também são um ótimo solvente para os metais preciosos presentes no minério original de cobre

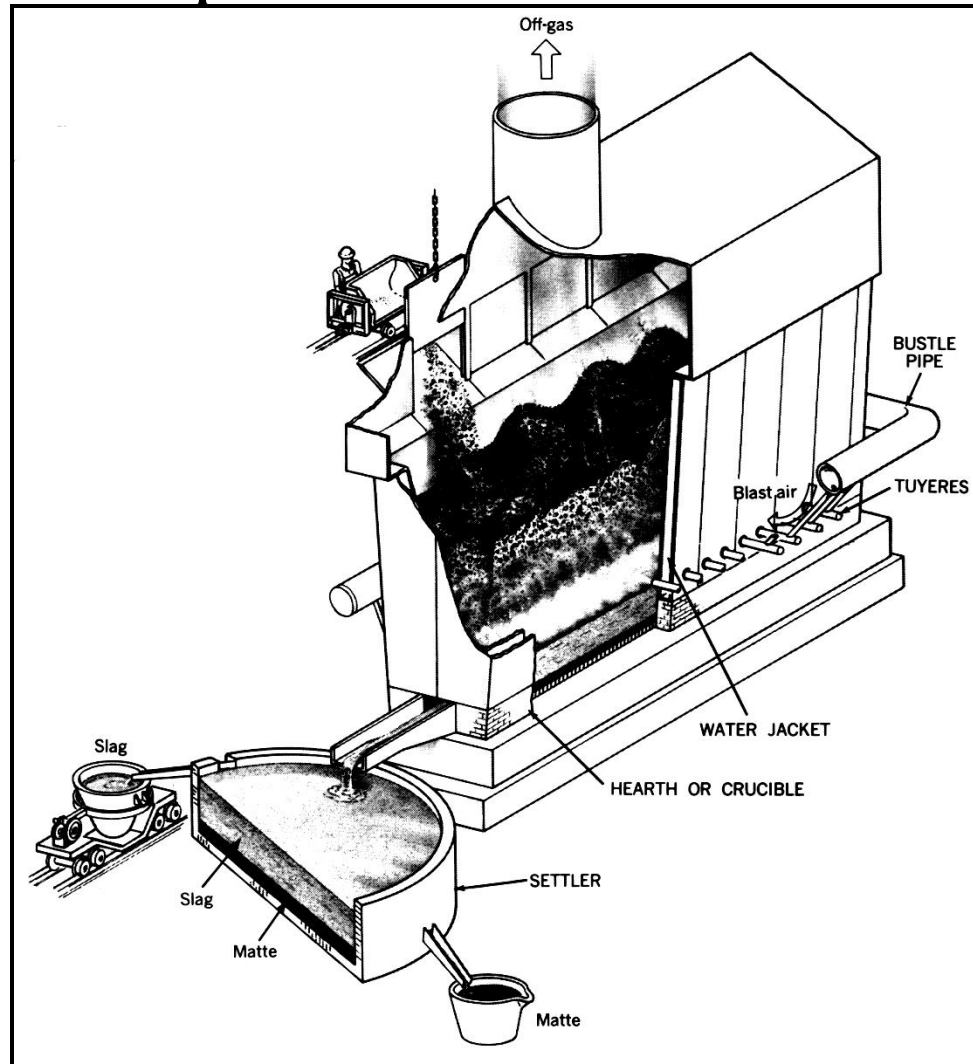
- Propriedades físicas de “mattes”, escórias e outros materiais

Material	Melting point (°C)	Liquid density (g cm ⁻³) ^a	Viscosity (cP)
Blister copper	1080	7.8	3.3
Cu ₂ S	1130	5.2	
FeS	1190	4.0	
Cu ₂ S—FeS mattes			
30% Cu	1050	4.1	
50% Cu	1000	4.6	10
80% Cu (“white metal”)	1130	5.2	
FeO	1377		
Fe ₃ O ₄	1597	5.0–5.5 (solid)	
SiO ₂	1723	2.6 (solid)	
Smelting slag	≈ 1150	3–3.7	500–2000
Converter slag	≈ 1150	3.2–3.6	
^a or tonnes m ⁻³ .			

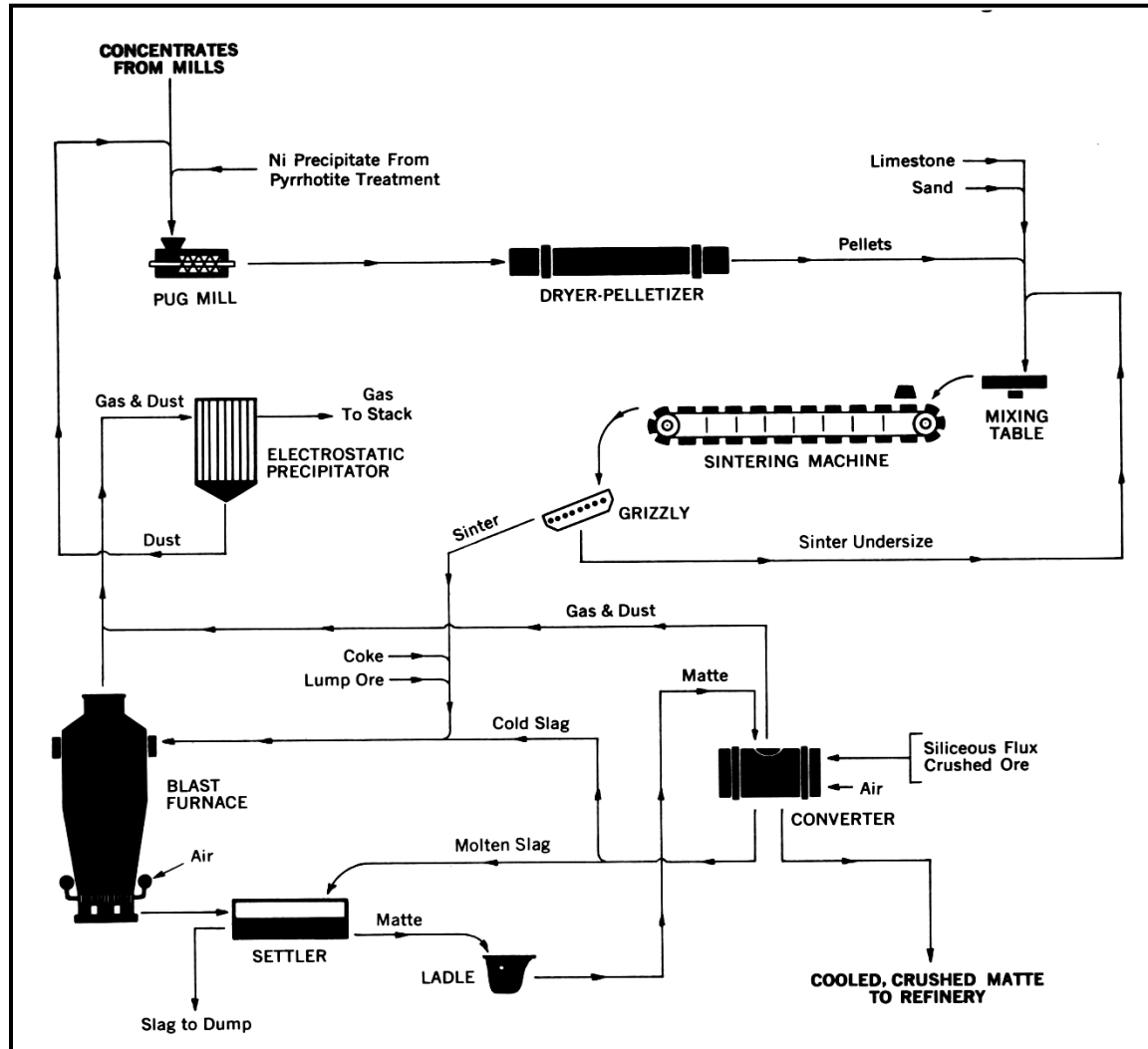
- Os processos pirometalúrgicos de metalurgia do cobre têm como vantagem que parte-se do concentrado e chega-se ao cobre metálico
- Contudo apresentam como principal desvantagem a geração de SO_2 , que é um importante poluente

- A fusão de “mattes” de cobre pode ser feita em:
 - Forno de cuba
 - Forno de revérbero
 - Forno Elétrico
 - Forno de Processo “Flash Smelting”

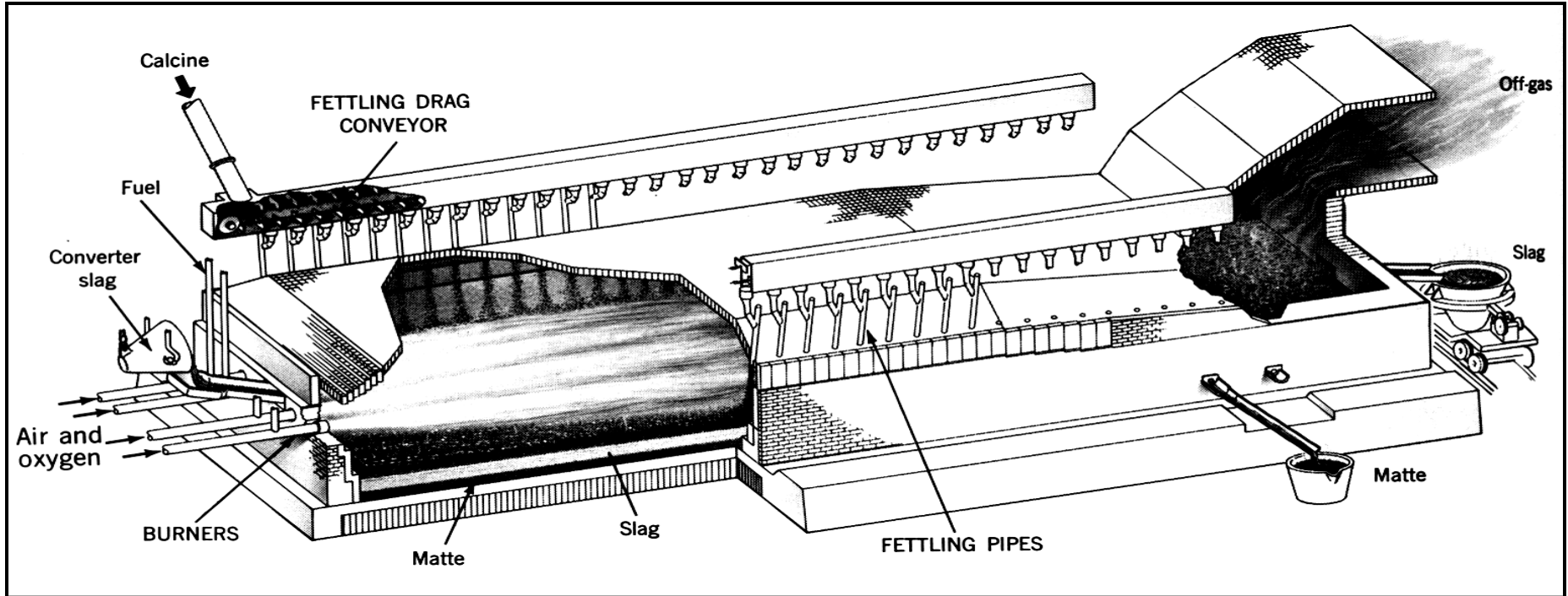
- Forno de cuba para fusão de “mattes”:



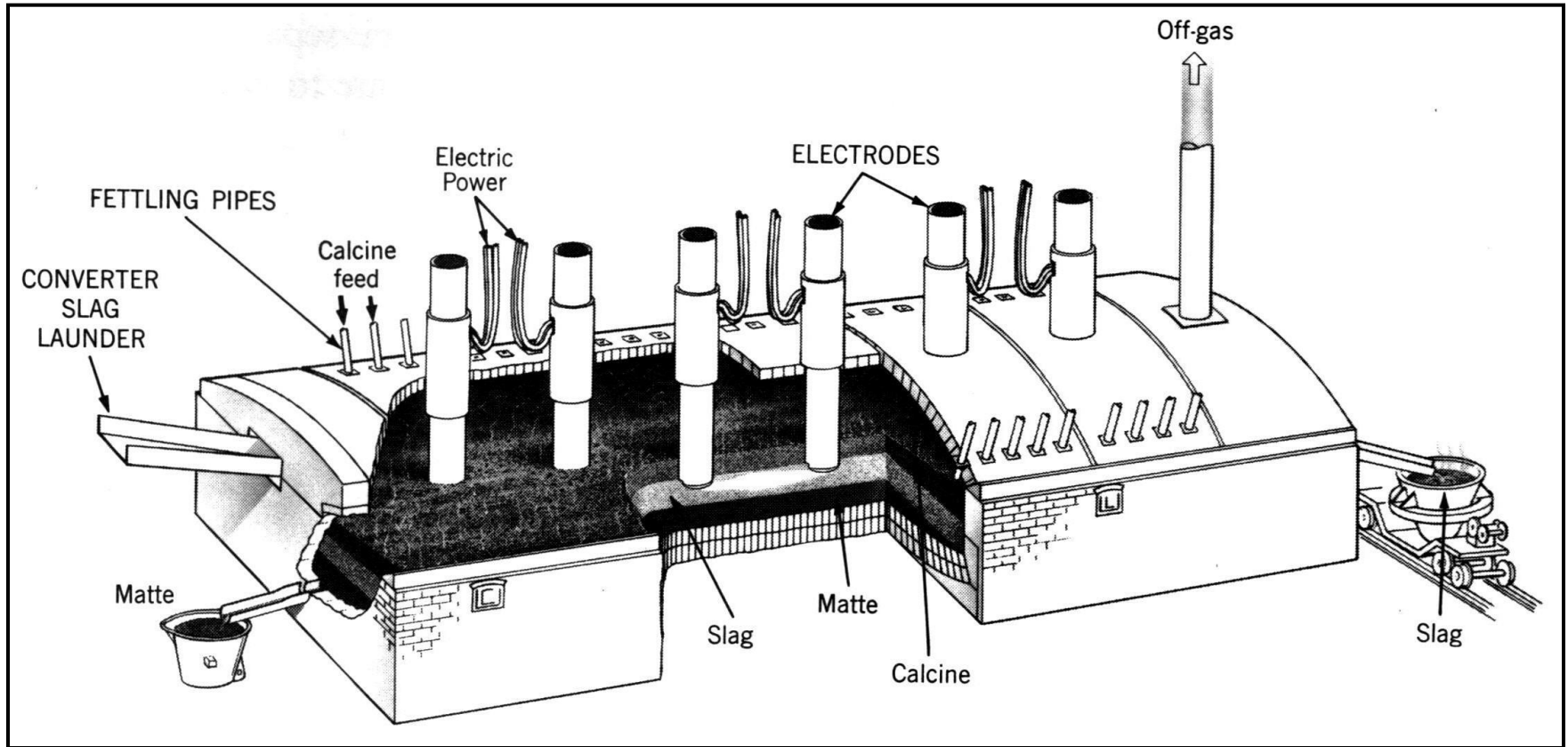
- Fluxograma de produção de matte utilizando forno de cuba:



- Forno de revérbero



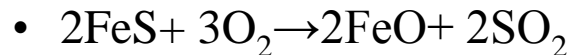
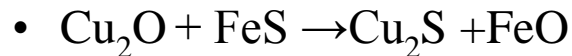
- Forno elétrico para fusão de matte



- Flash smelting

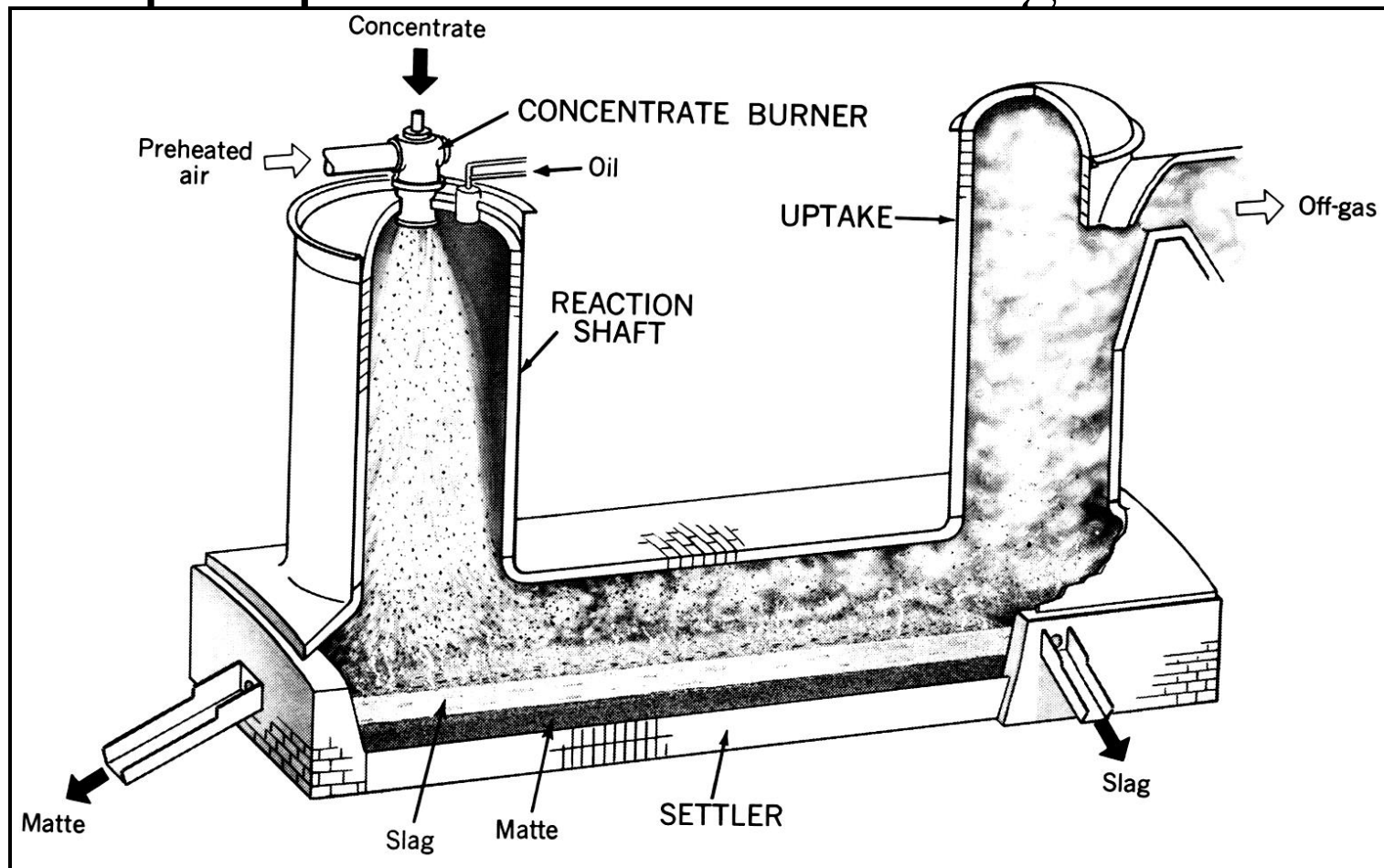
- Neste processo queima-se parte do S e do Fe presentes no concentrado enquanto o mesmo é mantido em suspensão numa atmosfera oxidante.

- Reações:



- No Brasil adota-se o processo de flash smelting na Bahia, a partir de concentrado sulfetado de minérios de cobre.

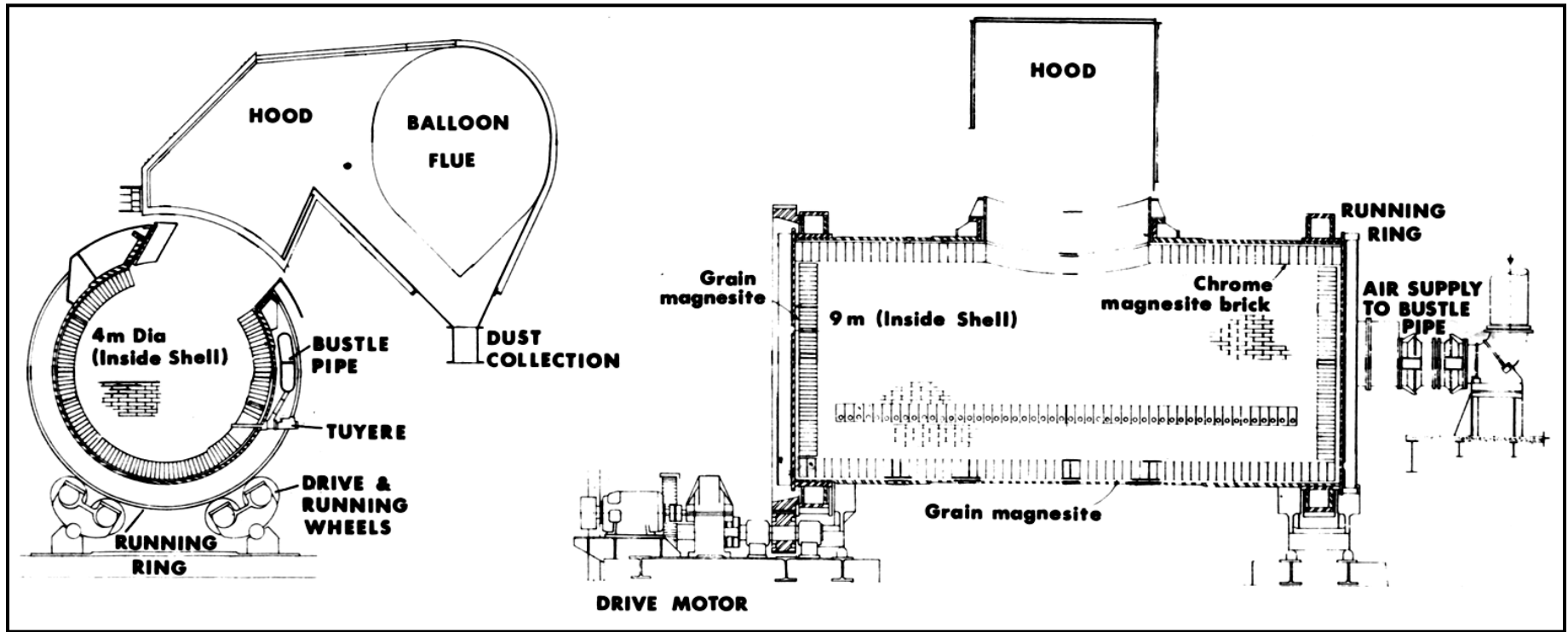
- Corte do equipamento da Outokumpu de fusão de matte pelo processo Flash Smelting:

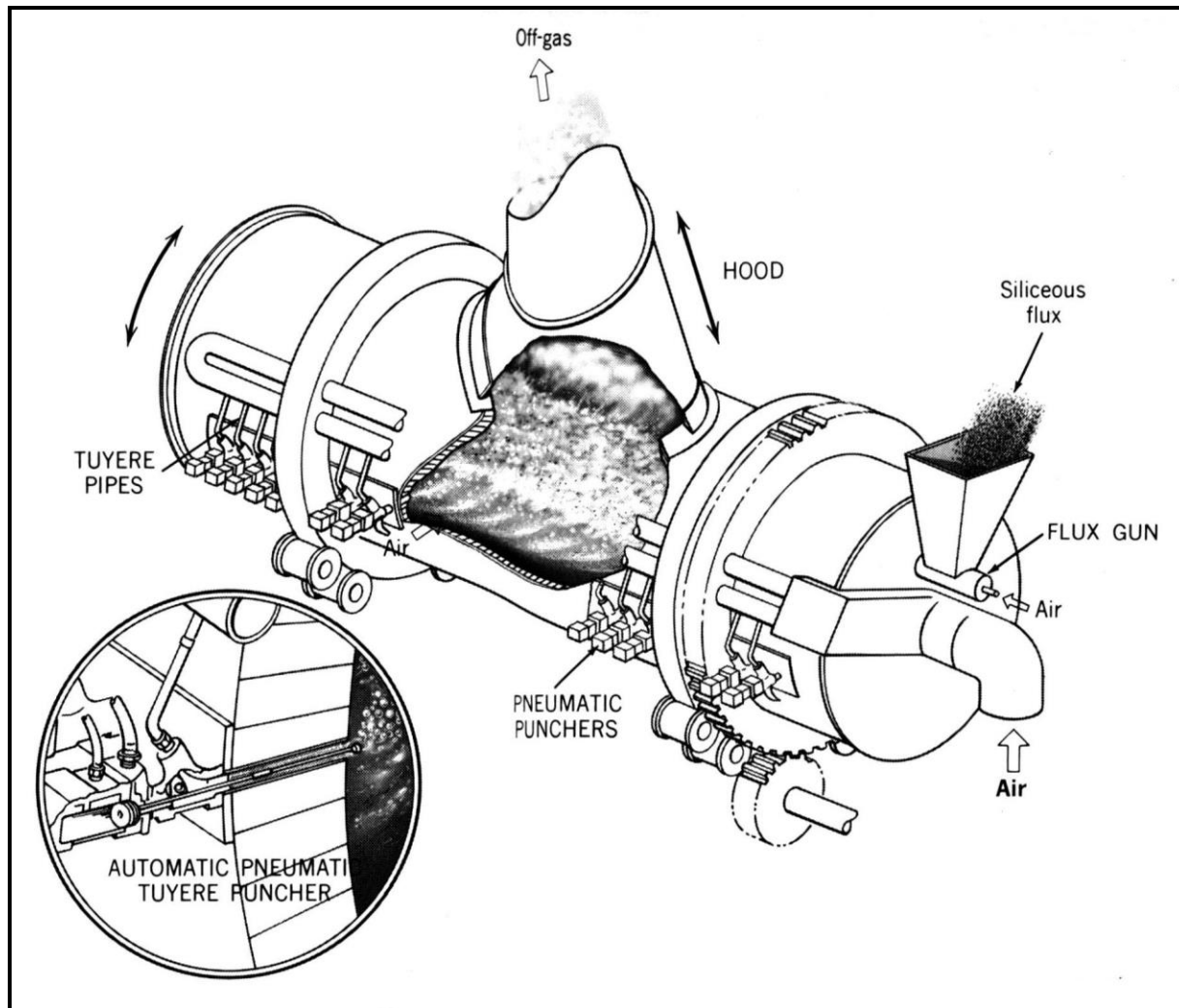


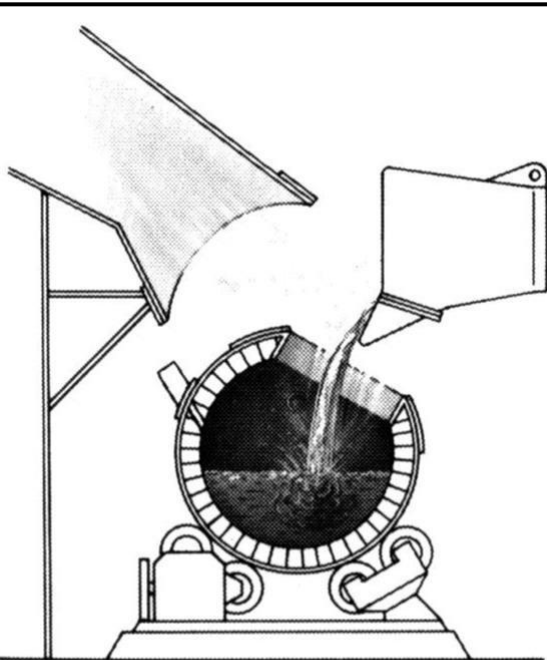
- Conversão do “matte de cobre”
 - O matte contém cobre, ferro, enxofre e 3% de oxigênio dissolvido. Além disso contém pequenas quantidades de impurezas tais como As, Bi, Ni, Pb, Sb, Zn e metais preciosos
 - Esse “mate” é carregado a 1100°C no conversor para transformá-lo em “cobre blister” que contém de 98,5% a 99,5% Cu. A conversão do matte consiste na oxidação do mesmo com oxigênio à temperatura de $1150\text{-}1250^{\circ}\text{C}$

- A conversão dos “mattes” de cobre consiste de duas etapas, a saber:
 - Formação de escória a partir de FeS: é oxidado a FeO, Fe₃O₄ e SO₂
 - $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
 - O produto principal da fase de formação da escória durante a conversão do matte é a formação do “Metal branco” = Cu₂S
 - A fase seguinte é a de produção de cobre blister:
 - $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{SO}_2$

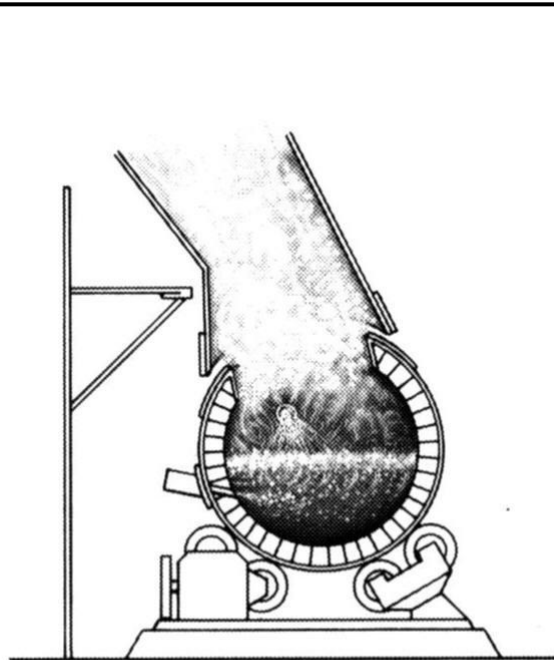
- O conversor Pierce-Smith



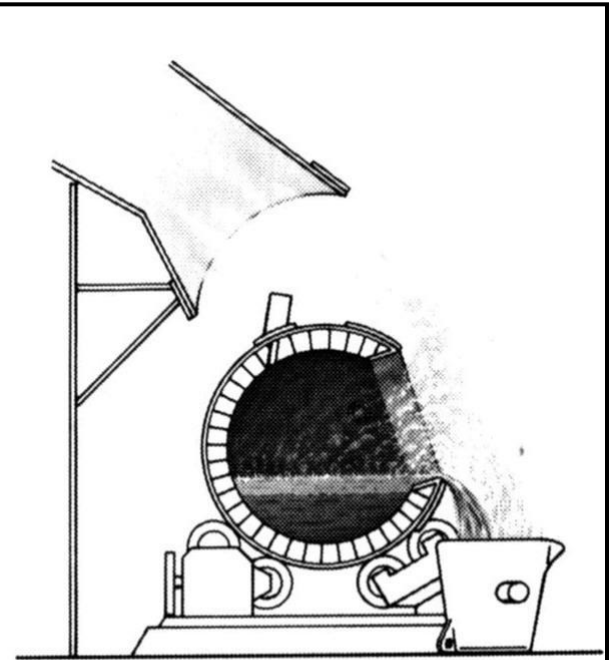




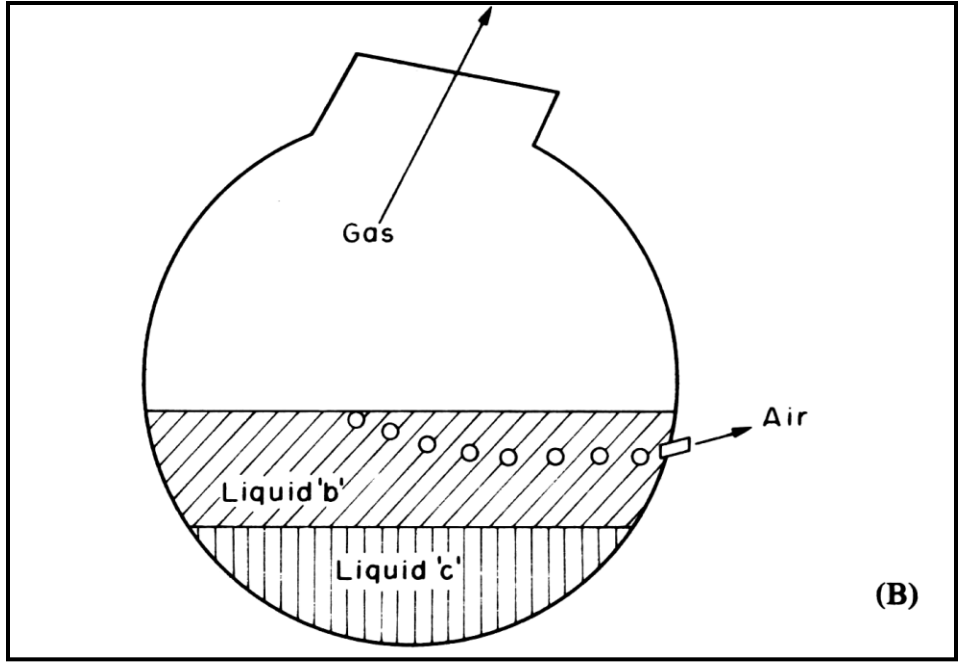
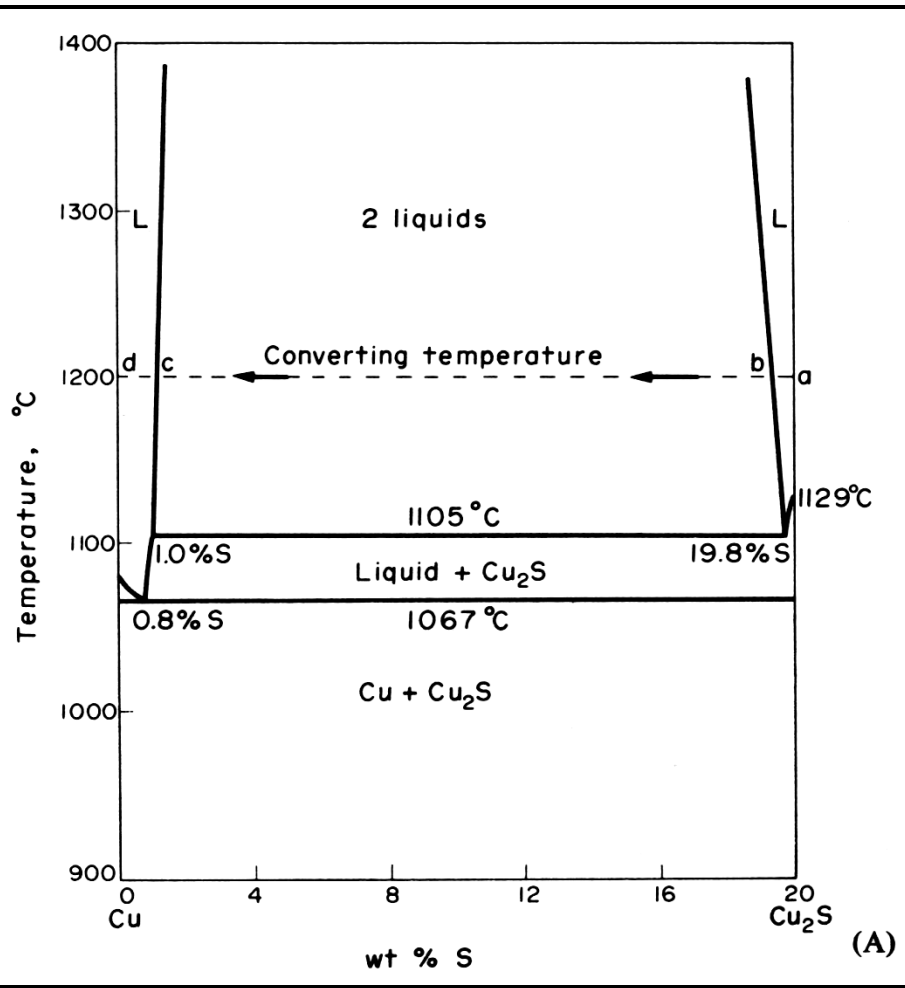
Charging



Blowing



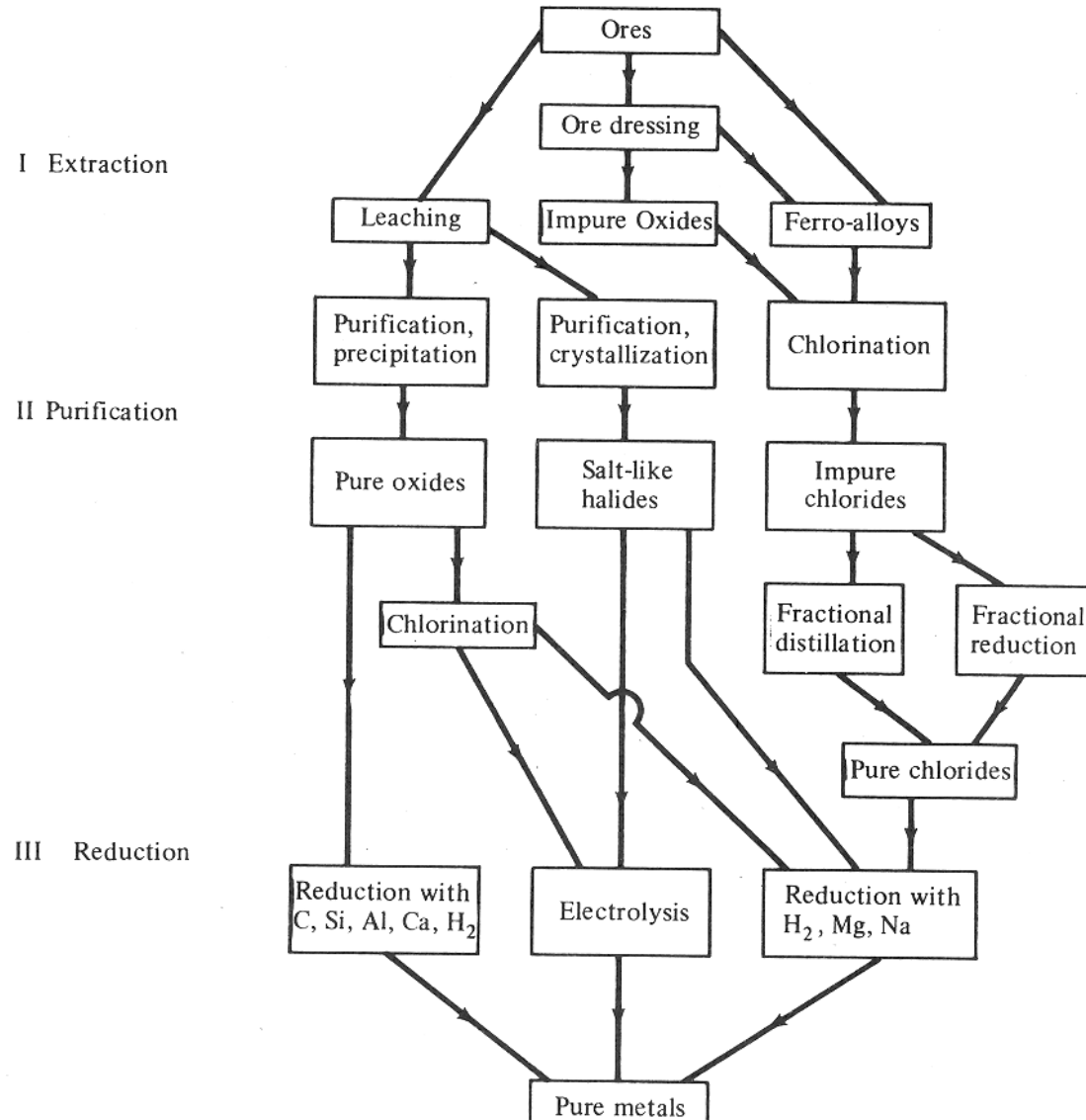
Skimming



- Análise de carga e produtos do conversor

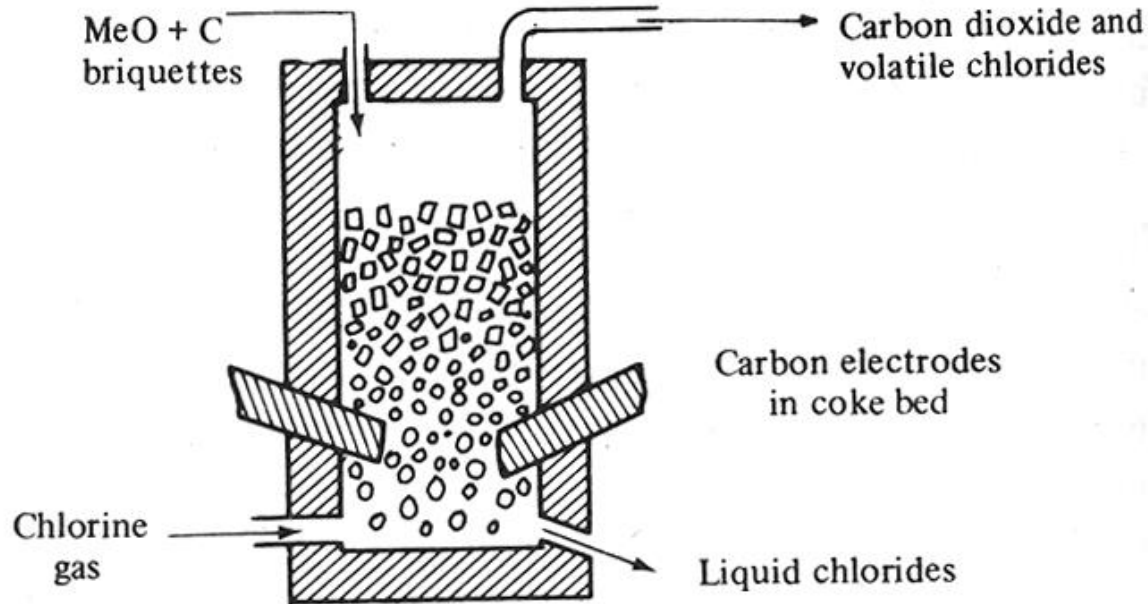
	Cu	Fe	S	O	As	Bi	Pb	Sb	Zn	Au	Ag
	Weight percent										
Matte	30-55	30-45	20-25	2-3	0-0.5	0-0.1	0-5	0-1	0-5	$0-15 \times 10^{-4}$	0-0.1
Blister copper	98.5-99.5	0.1	0.02-0.1	0.5-0.8	0-0.3	0-0.01	0-0.1	0-0.3	0.005	$0-100 \times 10^{-4}$	0-0.1
Precipitator dusts (vapour plus splashes)	5-15	5-10	10		0-1	0-2	0-30	0-1	0-15	$0-6 \times 10^{-4}$	0-0.05
	Cu	Total Fe	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	CaO	MgO				
Converter slag	2-15	35-50	20-30	15-25	0-5	0-10	0-5				

Alternativas para obter metais puros

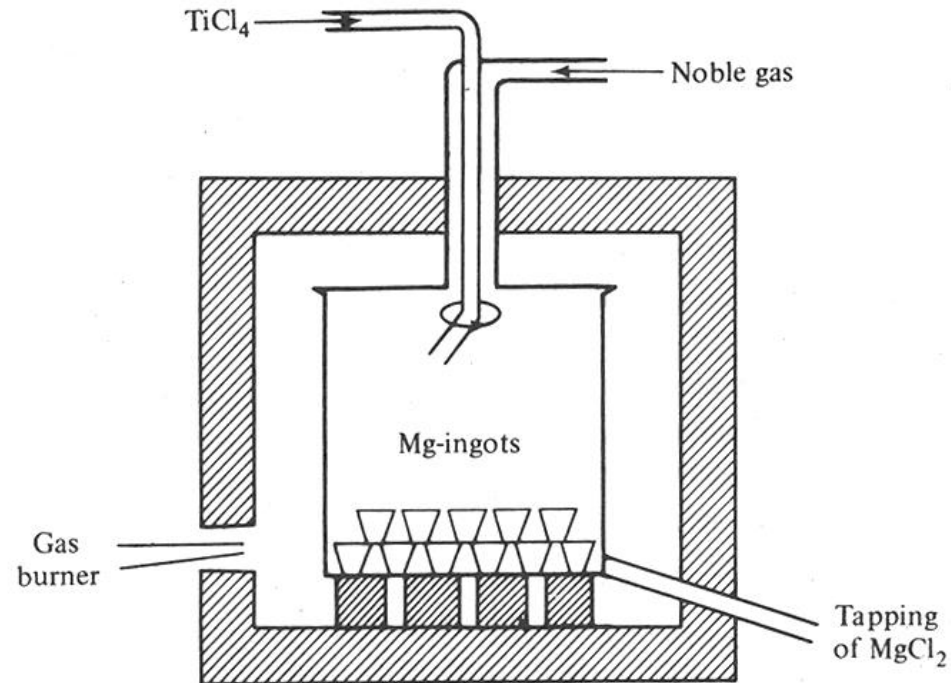


Obtenção de titânio

1. Cloração do TiO_2

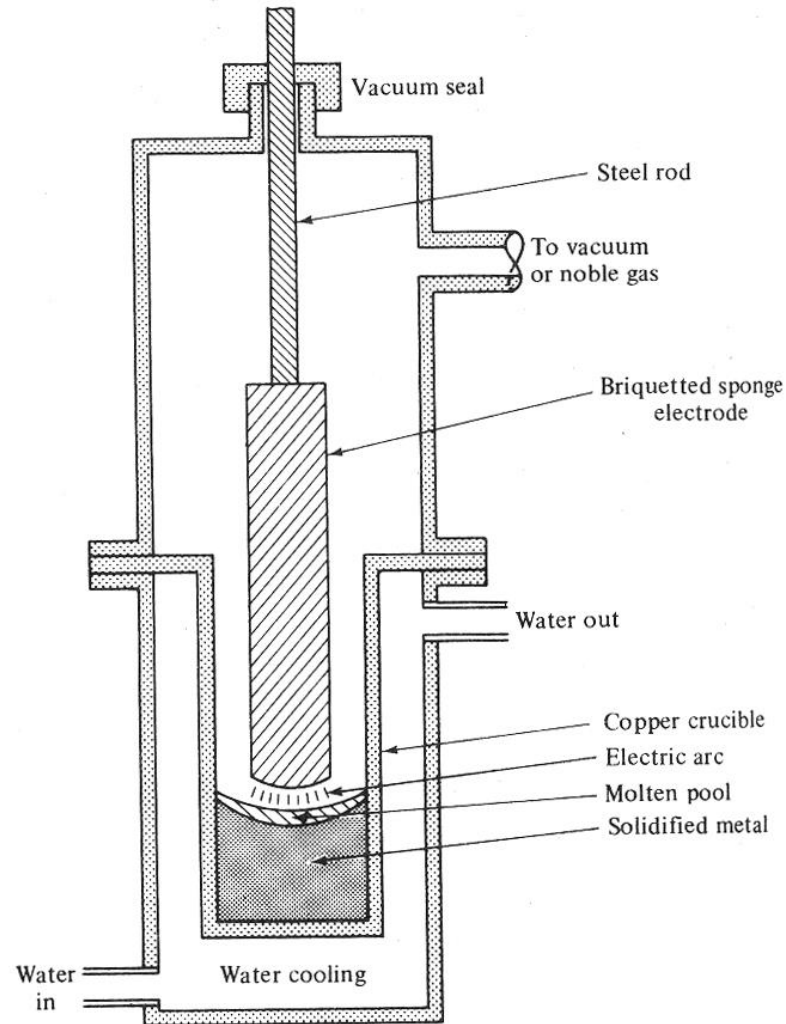


2. Redução do cloreto por magnésio processo Kroll



Kroll reactor (schematic).

3. Fusão da esponja de titânio- electro slag melting

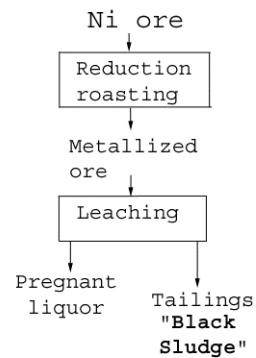


Produção de Carbonato de Níquel (processo Caron)

Redução seletiva de minério de níquel, seguida de lixiviação do produto, obtenção de solução-mãe, purificação da solução, precipitação dos carbonatos de níquel e cobalto

Tabela 1: Composição média do minério de níquel atualmente explorado (%).

Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	NiO	Co_3O_4
50,5	24,3	4,99	3,96	2,57	2,12	0,16



Redução (Pirometalurgia)

- Redução seletiva dos óxidos e/ou silicatos de níquel e cobalto para a forma de metais elementares.
- Deve permitir a solubilização em solução amoniacal (lixiviação) na operação posterior.
- Precisa evitar uma excessiva redução simultânea do ferro, o que prejudicaria o rendimento do processo através do maior consumo de reagentes.
- É necessário o controle da composição dos gases que formam a atmosfera do forno, pois esta composição é que determina a extensão das reações químicas de redução.

Fornos de Redução



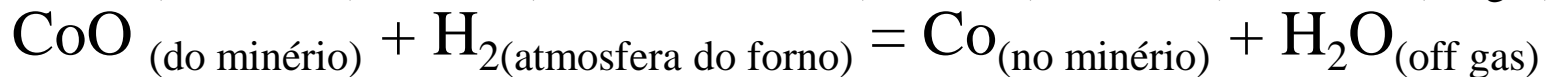
Fornos de patamares, análogos a fornos de ustulação

Reações de Redução

Redução dos óxidos de níquel (desejável):



Redução dos óxidos de cobalto (desejável)



Redução dos óxidos de ferro (indesejável):



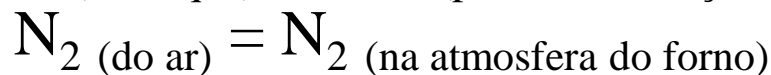
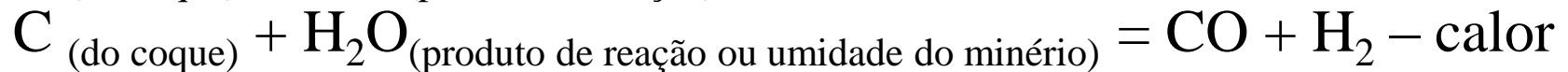
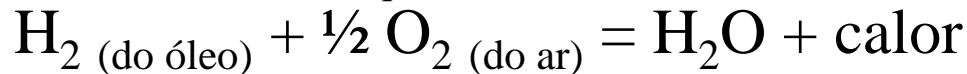
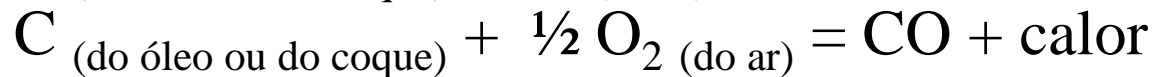
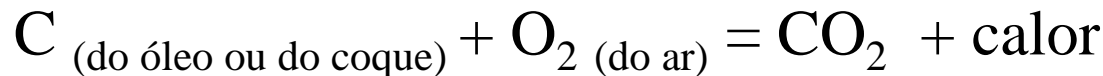
Geração dos gases redutores

CO, H₂, N₂, CO₂ e H₂O, são gerados pela combustão parcial de óleo combustível e coque de petróleo com o ar.

Gera também o calor requerido pelo processo.

A **combustão** deve ser parcial

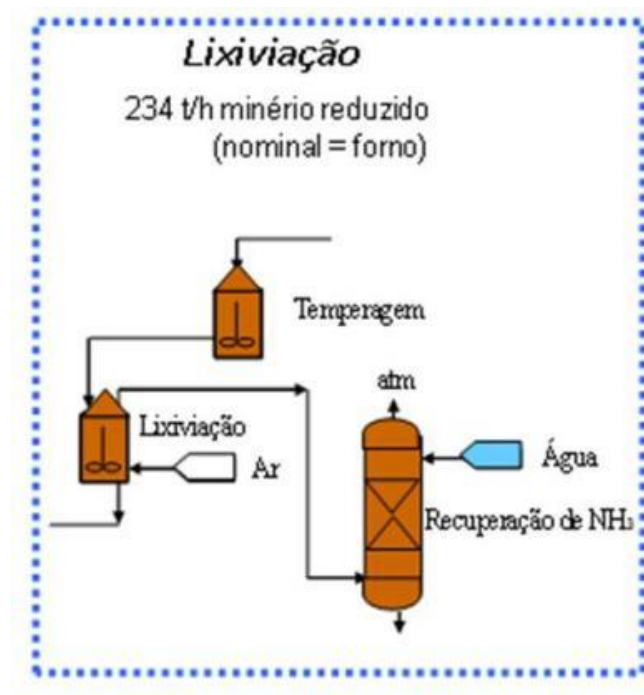
As reações de combustão que ocorrem, são:



Lixiviação

Lixiviação: O objetivo é extrair níquel e cobalto (metalizados) do minério reduzido.

Solução: carbonato de amônio com amônia livre (AAC).



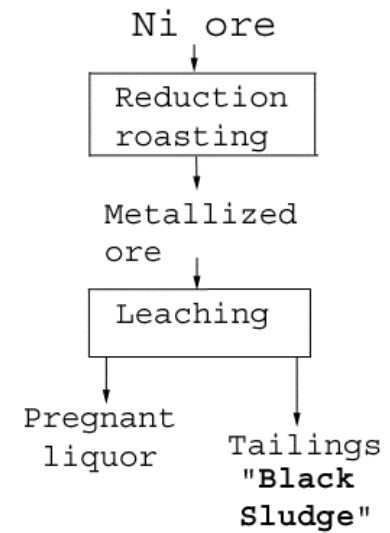
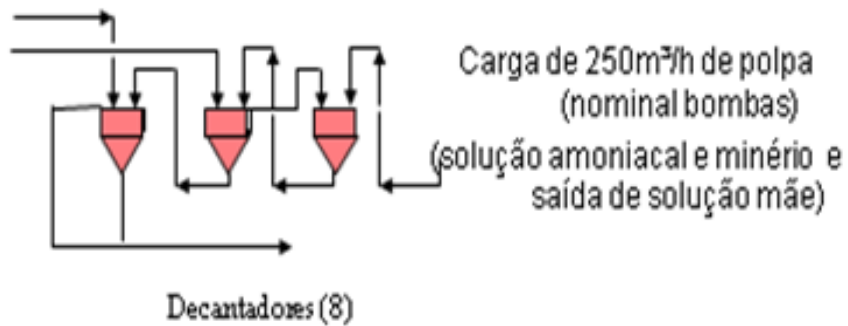
Lavagem e Decantação

Separar a solução contendo níquel e cobalto (solução mãe) das partículas sólidas insolúveis por decantação.

Lavagem: para descartar o decantado (lama) com menor teor possível de elementos valiosos contidos na solução.

A polpa formada após a lixiviação é uma solução contendo complexos de Ni, Co, Cu, Fe e Mn juntamente com uma grande quantidade de partículas sólidas muito finas.

Lavagem/decantação



Purificação da Solução

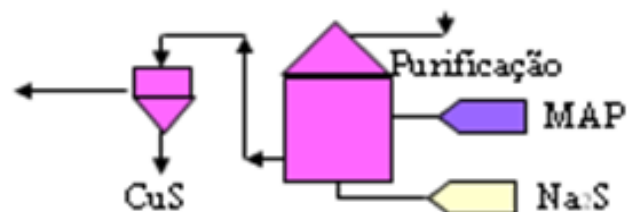
Purificação da Solução

A solução mãe contém níquel e cobalto, e também impurezas como Cu, Mg e Mn.

A solução mãe estocada e ainda impura receberá dois tipos de tratamentos: a sulfetação e a fosfatização para redução dos teores de Cu, Mn e Mg.

Utilizam-se Na_2S (sulfeto de sódio) e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (fosfato de mono-amônio). Sulfetos mistos de Cu, Mg, Mn e fosfatos, principalmente de Mg, precipitam e são separados da solução mãe com utilização de floculantes.

Purificação



250m³/h solução mãe (nominal)
(Solução amoniacal com Ni, Co e Cu)

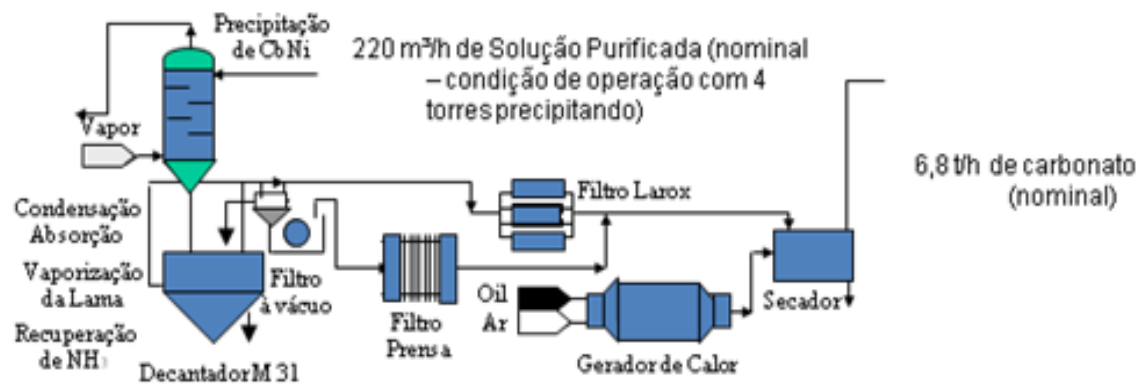
Precipitação de Carbonato de Níquel

Precipitação de Carbonato de Níquel e Secagem

A solução mãe, é **bombeada** para o topo das torres e em contracorrente é injetado vapor d'água (aproximadamente 20 t/h). Ocorre a vaporização da amônia devido ao aquecimento (85 a 105°C) e, em consequência, tem-se a precipitação do carbonato de níquel.

A polpa de carbonato de níquel contém aproximadamente 98% de água, que é quase totalmente eliminada por espessamento (decantação), **filtragem e secagem** final. O produto final tem aproximadamente 6% de umidade.

Precipitação e Secagem



Produção de Ni e Co eletrolíticos

Fluxograma Geral - SMP

