

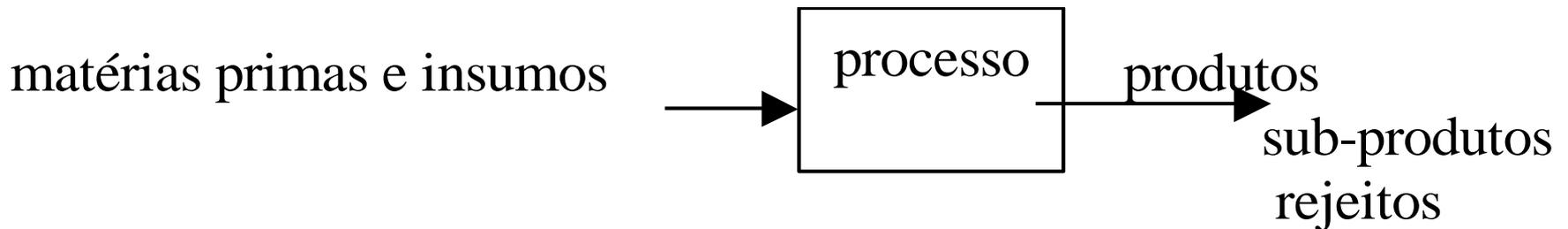
PMT 2413

PMT 3426

Processos Metalúrgicos

# Processos Metalúrgicos

- processos de obtenção e purificação (refino) de metais e de elaboração de ligas metálicas, incluindo reciclagem de resíduos gerados nas operações industriais.



# Matérias primas e insumos

- Minérios que contém os metais de interesse
- Resíduos diversos, sucatas, e outros materiais
- Combustíveis e redutores
- Fluxantes e fundentes
- Gases reagentes e protetores
- Refratários
- Eletrodos
- Água (refrigeração, resfriamento, trocador de calor, etc)
- Energia elétrica

# Minérios

**minérios**

**primários**

nativos Au, Pt

oxidados: Al, Fe, Sn, Cr, Mn, Nb, etc

sulfetados: Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Bi

carbonatados, sulfatados, silicatados: Ca, Mg, Ni

arsenetos, cloretos: Co, Ag

**secundários**

subprodutos, p.ex., magnetita titanífera

**ganga**

# METAIS

## METAIS

ferrosos    ferro e suas ligas

não-ferrosos

pesados: Cu, Ni, Pb, Zn, Sn

leves: Al, Mg, Be, Li, Ba, Ca, Sr, K, Na, Rb, Cs

nobres: Au, Ag, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd

secundários: As, Sb, Bi, Cd, Hg, Co

refratários: W, Mo, Ta, Nb, Ti, Zr, V

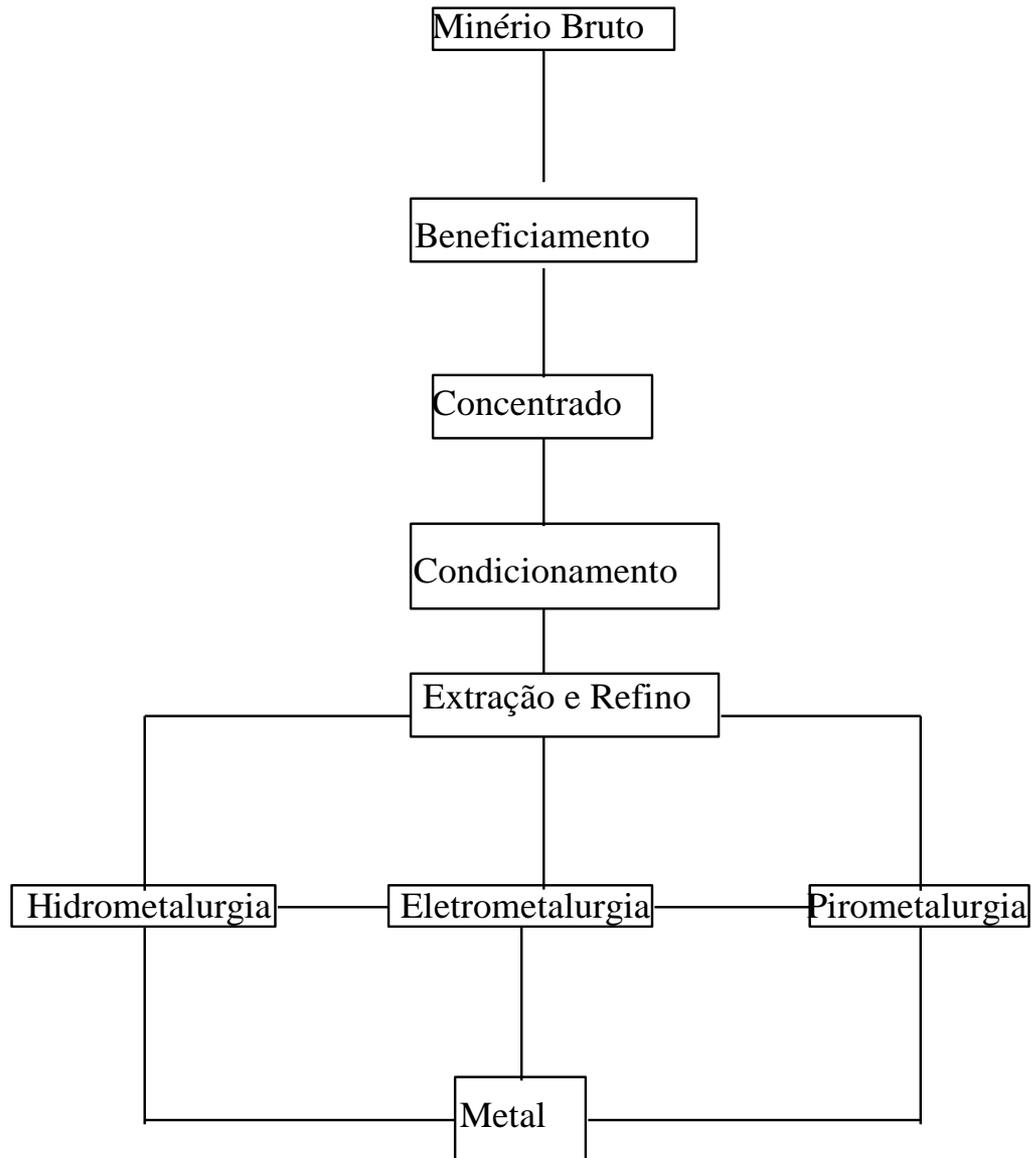
raros    dispersos: Ge, In, Ga, Tl, Hf, Re

radioativos: Ra, Ac, Th, Pa, U, elem. 93-102

terras-raras: Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, etc

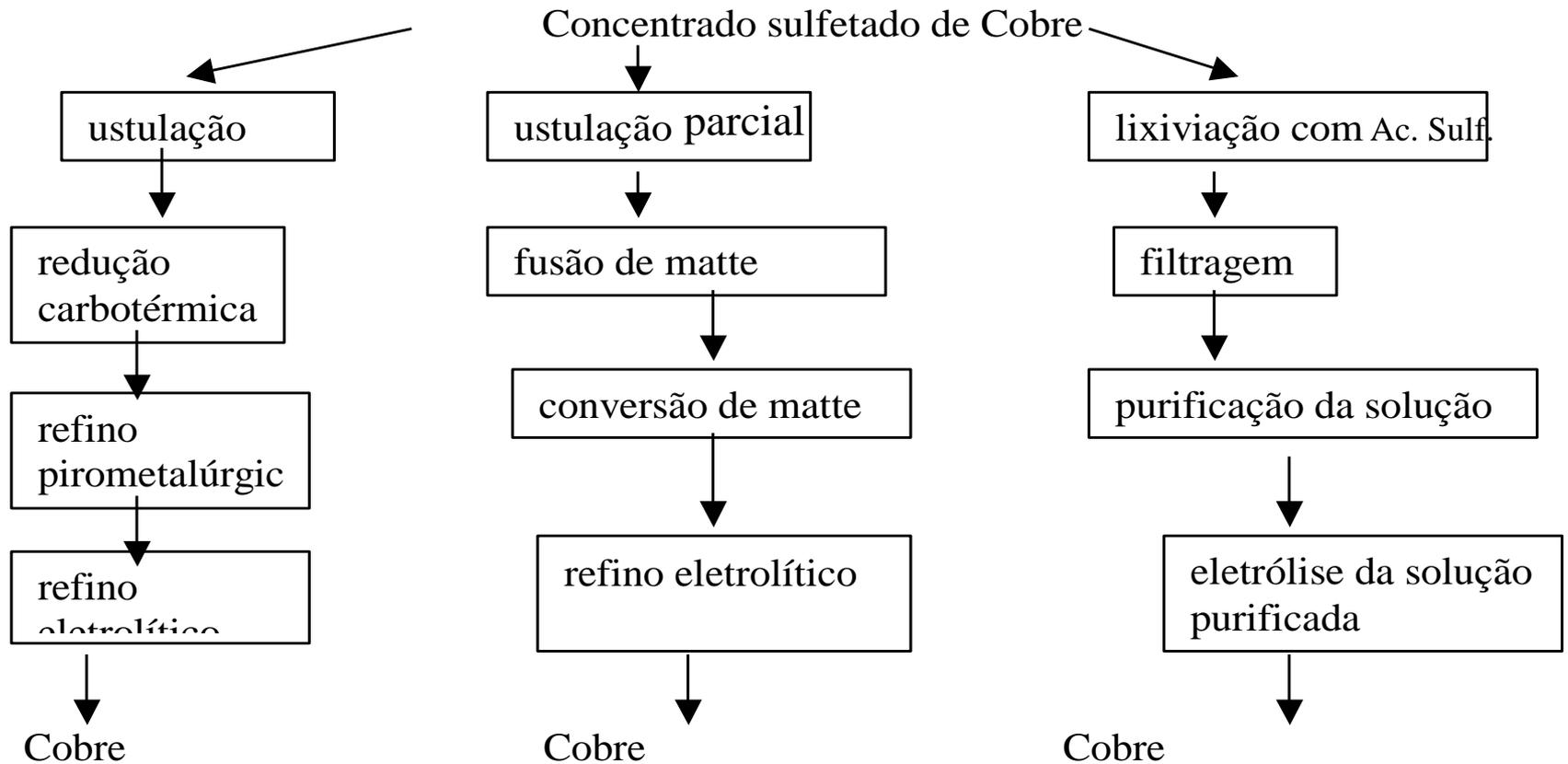
metais para ferro-ligas: Cr, Mn

# Fluxograma Geral de Processos Metalúrgicos



# Fluxogramas

Representação esquemática ordenada das operações (processos) unitárias desde a matéria prima até o produto final.



→ Operação Unitária

# Tipos de processos metalúrgicos

**pirometalúrgicos:** envolvem emprego de altas temperaturas

**hidrometalúrgicos:** envolvem emprego de soluções aquosas

**eletrometalúrgicos:** envolvem eletrólise

# Base fundamental

para o estudo e desenvolvimento de processos metalúrgicos:

- Estequiometria (balanço material);
  - Termodinâmica;
  - Cinética química;
- Fenômenos de transporte

# Principais operações unitárias em processos pirometalúrgicos

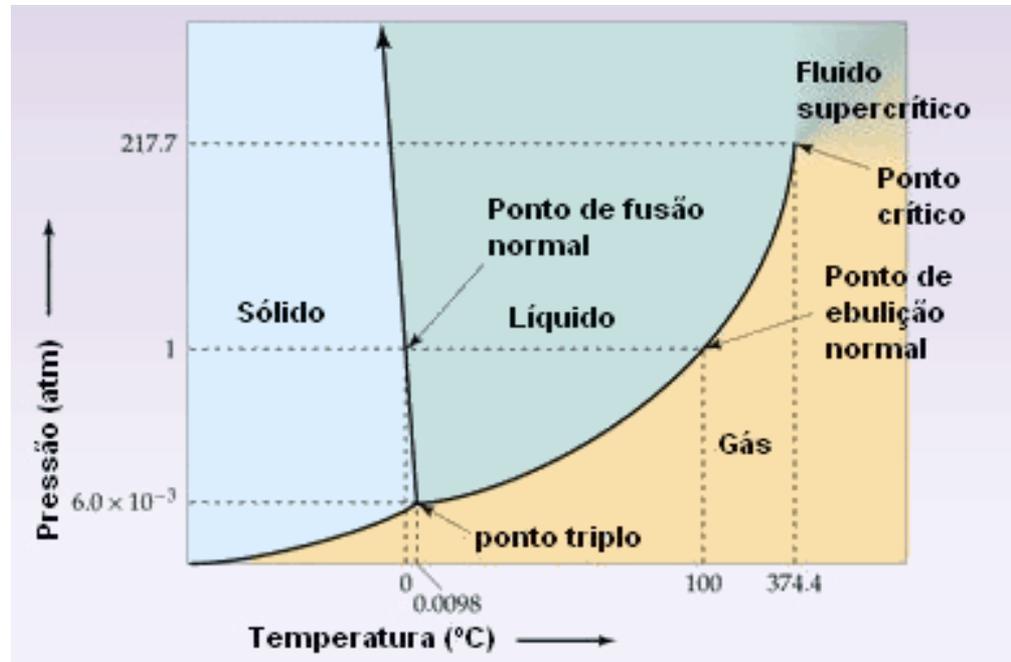
- secagem;
- calcinação;
- ustulação;
- sinterização;
- pelletização;
- coqueificação;
- reforma;
- redução carbotérmica;
- redução metalotérmica;
- metalurgia de mattes;
- refino pirometalúrgico;
- refino por destilação;
- refino por zona

# Preparação de Matérias Primas

# Secagem

- **eliminação de água de molhamento**, de minérios e outras matérias primas que serão empregados em processos que seriam prejudicados pela presença de umidade.
- $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(v) \Delta H_{298} = 43,9 \text{ kJ/mol}$ .
- **condição termodinâmica** para que a água passe do estado líquido para o estado vapor: pressão de vapor da água maior que a pressão de vapor de água na atmosfera.

# Diagrama de Fases da Água



# Secagem

- pressão de vapor da água

$\log p \text{ (mm Hg)} = -2900/T - 4,65 \log T + 22,613$ , T em Kelvin.

promover secagem: aumento de temperatura, ou diminuição da pressão de vapor da água na atmosfera.

processo mais rapido: pressão de vapor da água maior que a pressão atmosférica total, ebulição.

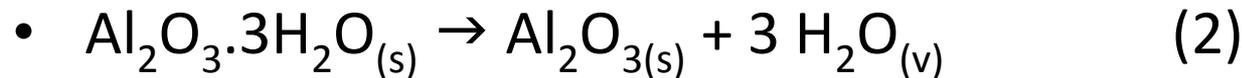
# Secagem

- ◎ **secagem industrial:** minério e água de molhamento devem ser aquecidos a temperatura na qual a secagem é rápida, e deve-se ceder calor para a transformação; secagem consome energia.
- ◎ **Processos industriais:** gases quentes gerados em outros processos na usina, ou queima de combustível;
- ◎ **principais equipamentos:** fornos rotativos, fornos de cuba ou de leito fluidizado; energia de microondas
- ◎ água é substância de excepcionalmente alto calor específico ( 1 cal/(g°C), ou 4,18 kJ/(kg K), bem superior à da maioria dos materiais industriais.

# Calcinação

**decomposição térmica** de hidratos e carbonatos;  
eliminação de água quimicamente ligada e de  
 $\text{CO}_2$ .

Exemplos



# Termodinâmica da calcinação



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad (4)$$

equilíbrio,  $\Delta G = 0$ ; atividades das fases sólidas unitárias,

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = 168\,245 - 143,80 T \text{ (J/mol)} \quad (6)$$

# Termodinâmica da calcinação



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad (4)$$

equilíbrio,  $\Delta G = 0$ ; atividades das fases sólidas unitárias,

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = 168\,245 - 143,80 T \text{ (J/mol)} \quad (6)$$

# Calcinação

- ⦿ A temperatura de calcinação depende da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na atmosfera;
- ⦿ ***temperatura de calcinação*** é aquela na qual a reação ocorre quando a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é de 1 atm.
- ⦿ carbonato de magnésio: 417 °C, de manganês: 377°C; de ferro: 400 °C.
- ⦿ calcinação do calcáreo é muito endotérmica:  $\Delta H^\circ_{298} = 177,65$  kJ/mol.
- ⦿ Cinética e Mecanismo da calcinação do calcáreo definem condições operacionais e de matéria prima (sobre-queima; núcleo não calcinado, reatividade, etc)

# Fornos rotativos

## *Rotary kiln*



# Ustulação

- Aquecimento de sulfetos metálicos em presença de ar, a temperaturas inferiores às temperaturas de fusão das fases condensadas envolvidas, com o objetivo de se obter óxidos e  $\text{SO}_2$  e, eventualmente, sulfatos, metais ou óxidos complexos
- Exemplos:
  - $2 \text{ZnS} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_2$
  - $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$

# Substâncias envolvidas na ustulação

Espécies gasosas presentes na fase gasosa:



Fases sólidas:

Metal, Me

sulfeto do metal, MeS (e/ou  $\text{MeS}_2$ )

sulfato,  $\text{MeSO}_4$

óxido do metal, MeO (e/ou  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , etc)

# Reações

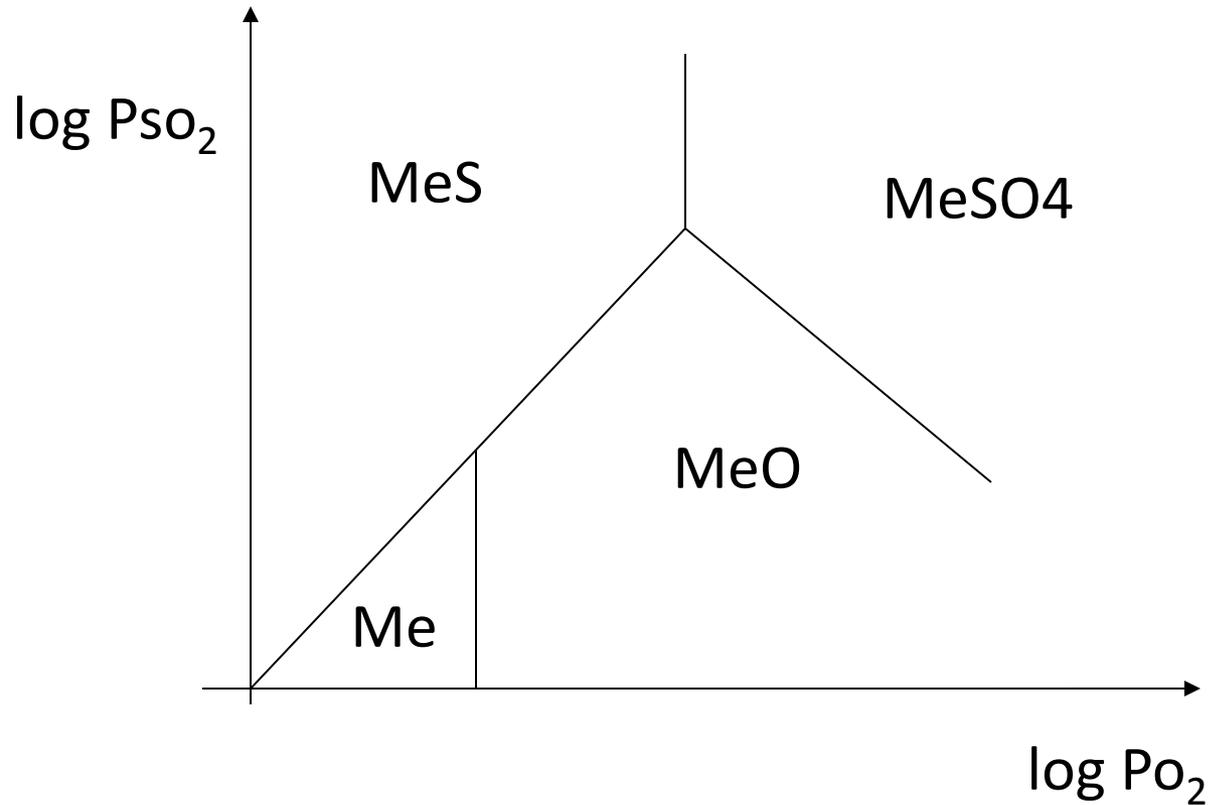
- $S_2 + 2 O_2 = 2 SO_2$   $k_1 = P^{2so_2}/Po_2.Ps_2$
- $2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3$   $k_2 = P^2 so_3/P^2so_2.Po_2$
- $Me + SO_2 = MeS + O_2$   $k_3 = Po_2/Pso_2$
- $2 Me + O_2 = 2 MeO$   $k_4 = 1/Po_2$
- $2MeS + 3 O_2 = 2 MeO + 2 SO_2$   $k_5 = P^2so_2/P^3o_2$
- $2 MeO + 2 SO_2 + O_2 = 2 MeSO_4$   $k_6 = 1/(Po_2.P^2so_2)$
- $MeS + 2 O_2 = MeSO_4$   $k_7 = 1/P^2o_2$

# Termodinâmica da Ustulação

- Fixada a temperatura, a composição da fase gasosa é definida pela pressão parcial de quaisquer dois componentes gasosos. Dada a composição gasosa, a composição da fase condensada é fixada.

$$\Delta G^0 = - RT \ln P_{O_2}/P_{SO_2}$$

# Diagrama de áreas de predominância (Diagrama de Kellog)

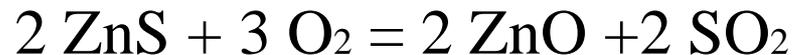


# Calor de Reação

Reações de ustulação são exotérmicas, e o processo pode ser realizado de forma autógena.

Exemplos:

	Calor de formação (kcal/mol)
PbS	-22,5
PbO	-52,4
ZnS	-48,2
ZnO	-83,2
SO <sub>2</sub>	-70,95

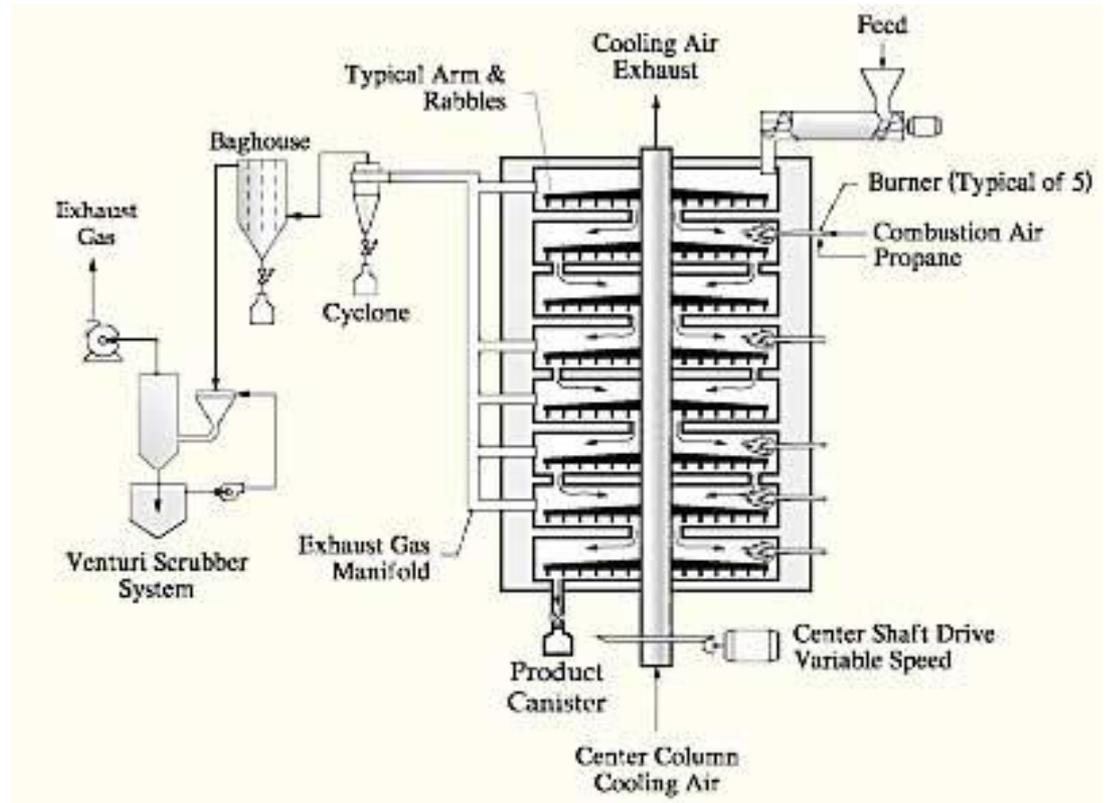
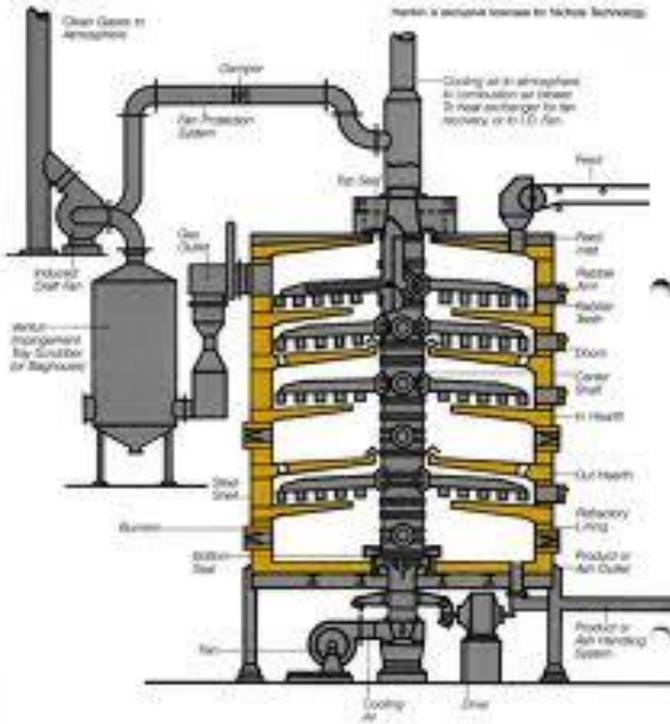


$$\Delta H = (2 \cdot (-70,95) + 2 \cdot (-83,2)) - 2 \cdot (-48,2) = -211,9 \text{ kcal}$$

Ou  $-105,95 \text{ kcal/ mol ZnS}$

Ou  $-442,87 \text{ kJ/ mol ZnS}$

# Forno de Patamares



# Fornos de Leito Fluidizado

