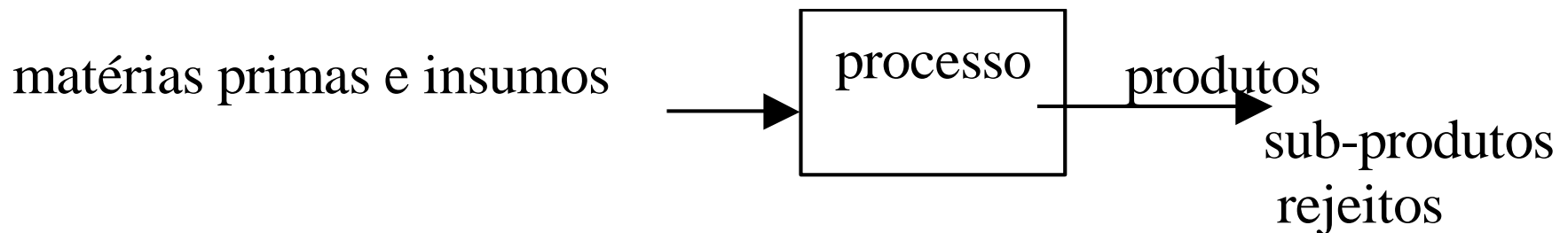


PMT 3426


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

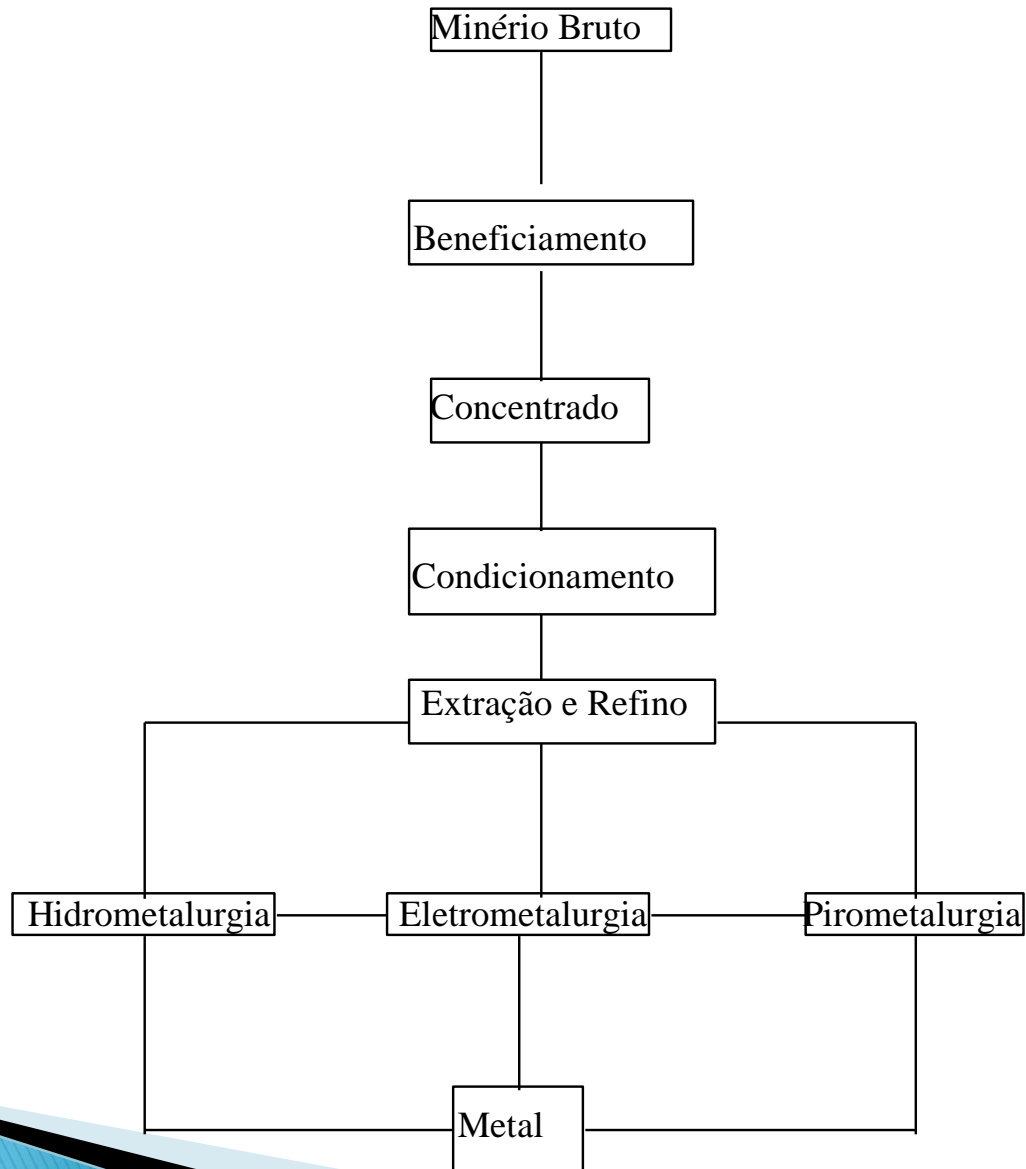
ganga

subprodutos, p.ex., magnetita titanífera

METAIS

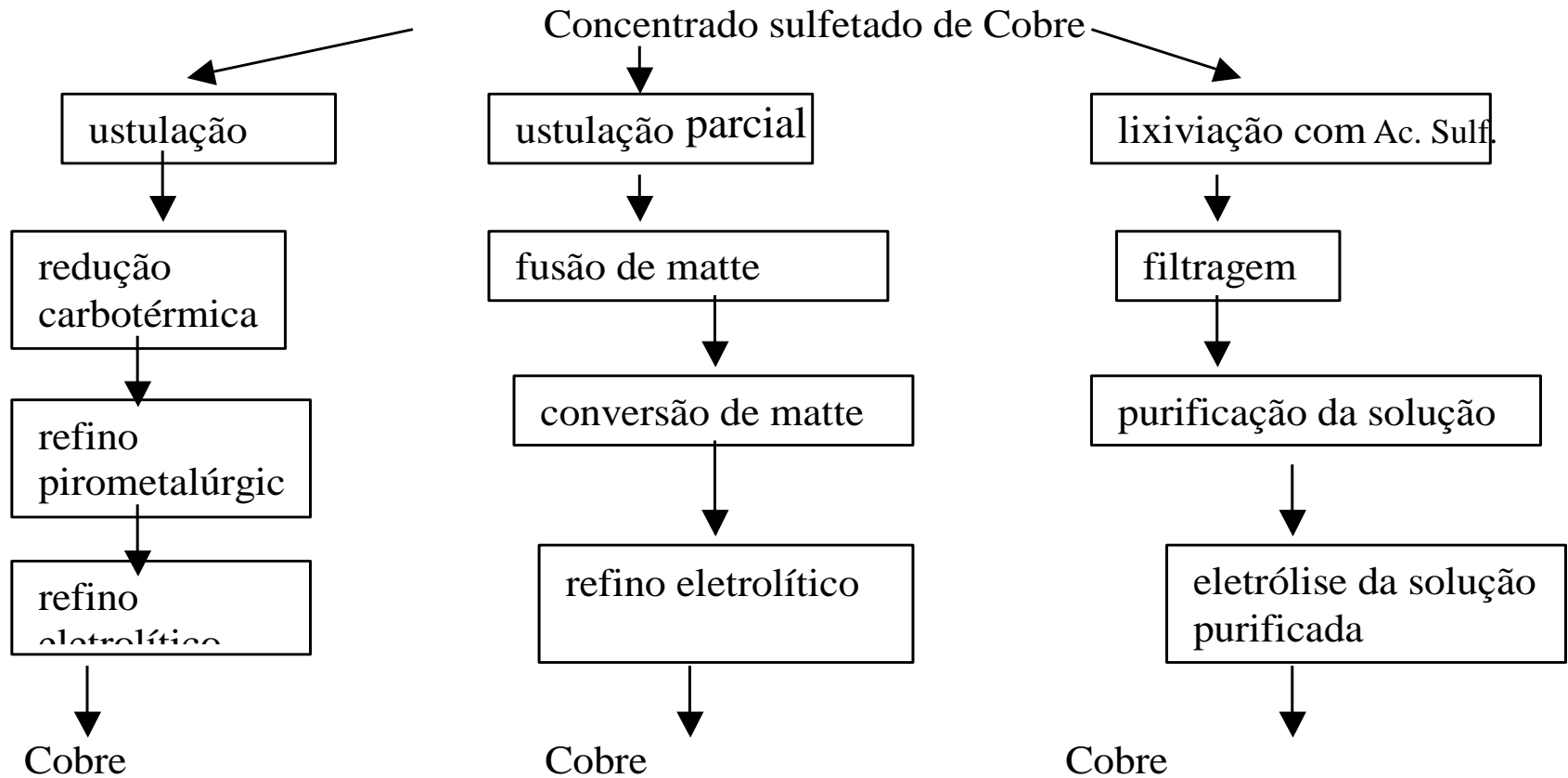
METAIS	ferrosos	ferro e suas ligas
	não-ferrosos	pesados: Cu, Ni, Pb, Zn, Sn leves: Al, Mg, Be, Li, Ba, Ca, Sr, K, Na, Rb, Cs nobres: Au, Ag, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd secundários: As, Sb, Bi, Cd, Hg, Co
		raros refratários: W, Mo, Ta, Nb, Ti, Zr, V dispersos: Ge, In, Ga, Tl, Hf, Re radioativos: Ra, Ac, 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

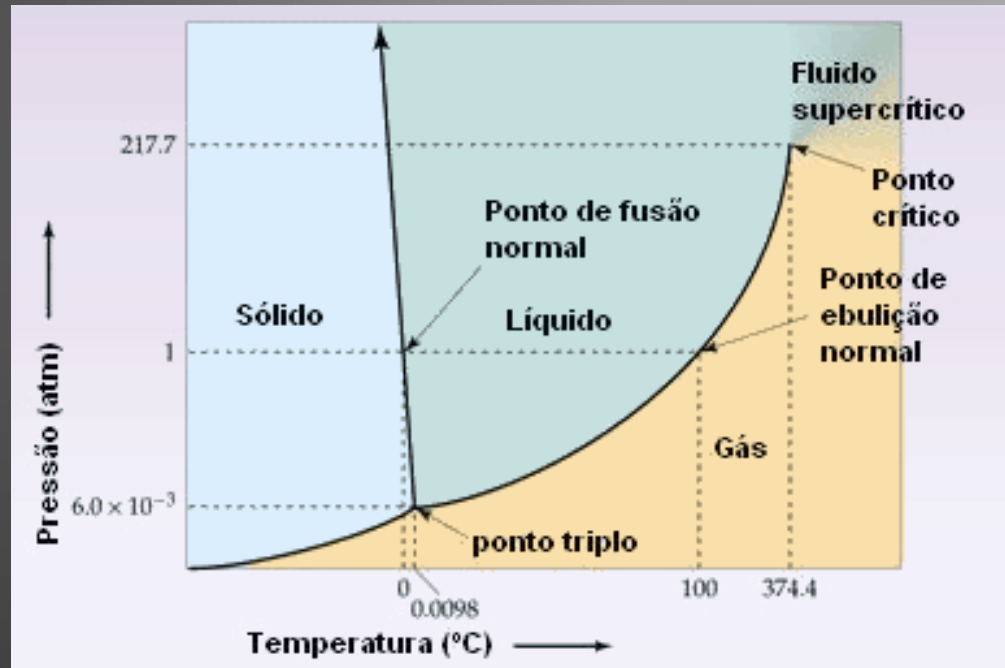
- secagem;
- calcinação;
- ustulação;
- sinterização;
- pelletização;
- coqueificação;
 - reforma;
- redução carbotérmica;
- redução metalotérmica;
- metalurgia de mattes;
- refino pirometalúrgico;
- refino por destilação;
 - refino por zona

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.
- ▶ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{v}) \quad \Delta H_{298} = 43,9 \text{ kJ/mol.}$
- ▶ **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

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

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.

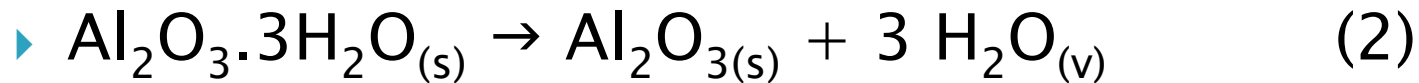
Secagem

- ◉ **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 CO₂.

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 CO_2 na atmosfera;
- ◉ ***temperatura de calcinação*** é aquela na qual a reação ocorre quando a pressão parcial de CO_2 na atmosfera é de 1 atm.
- ◉ carbonato de magnésio: $417\text{ }^\circ\text{C}$, de manganês: $377\text{ }^\circ\text{C}$; de ferro: $400\text{ }^\circ\text{C}$.
- ◉ calcinação do calcáreo é muito endotérmica: $\Delta H^\circ_{298} = 177,65\text{ kJ/mol}$.
- ◉ 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

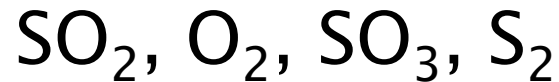


Ustulação

- ▶ 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 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:

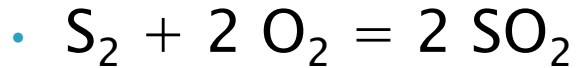
Metal, Me

sulfeto do metal, MeS (e/ou MeS_2)

sulfato, MeSO_4

óxido do metal, MeO (e/ou Me_2O_3 , etc)

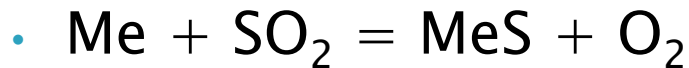
Reações



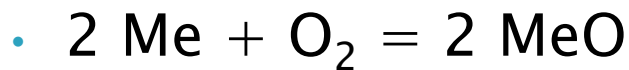
$$k_1 = P^2so_2 / Po_2.Ps_2$$



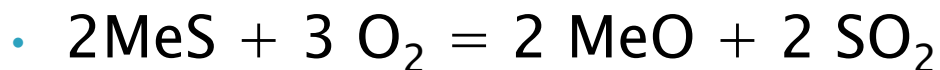
$$k_2 = P^2 so_3 / P^2so_2.Po_2$$



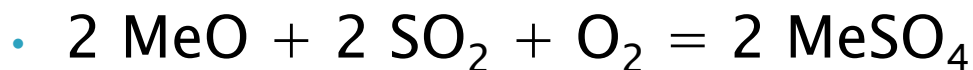
$$k_3 = Po_2 / Pso_2$$



$$k_4 = 1 / Po_2$$



$$k_5 = P^2so_2 / P^3o_2$$



$$k_6 = 1 / (Po_2.P^2so_2)$$



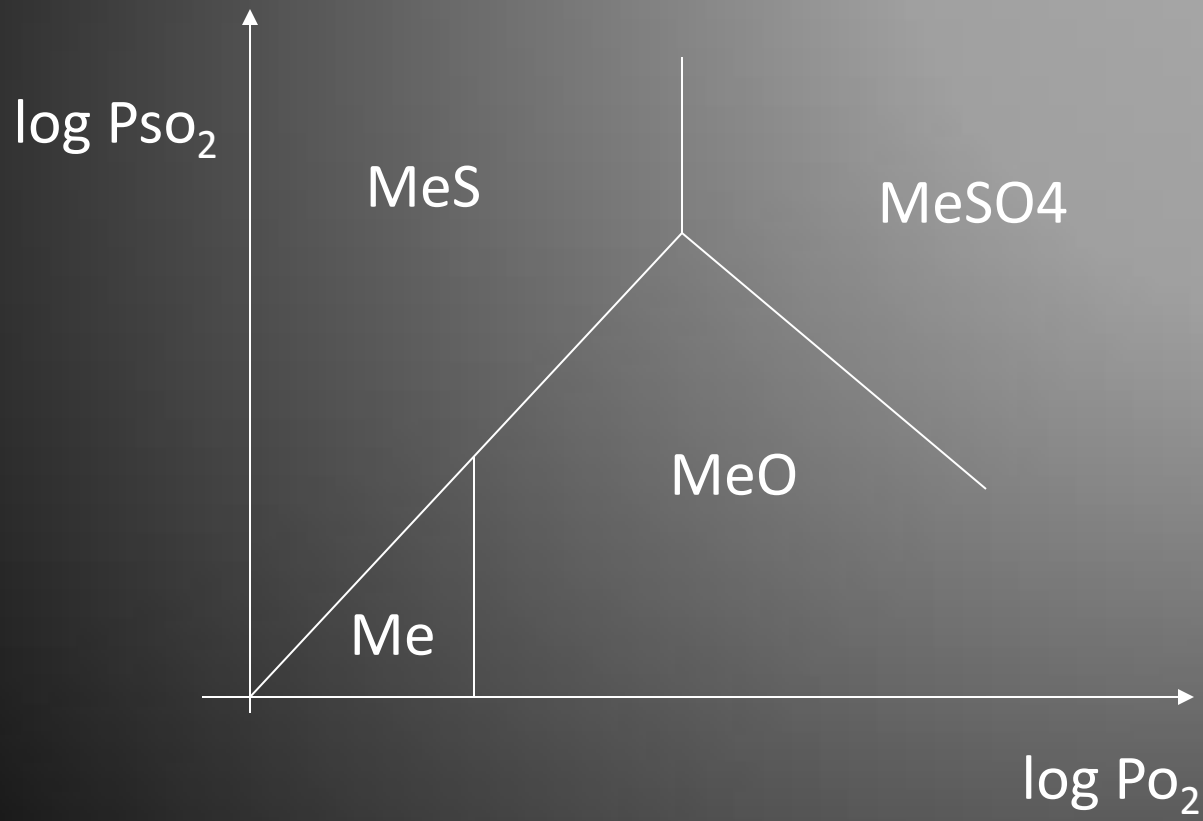
$$k_7 = 1 / P^2o_2$$

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)

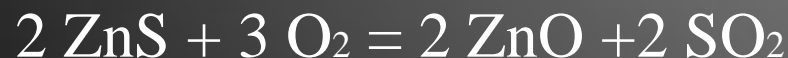


Calor de Reação

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 ₂	-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 $-442,87 \text{ kJ/ mol ZnS}$

Fornos de Leito Fluidizado

