

METALURGIA EXTRATIVA DOS NÃO FERROSOS

PMT 3409

PROCESSO ELETROLÍTICO

- Equivale a mais de 80% da produção mundial de Mg
- Etapas
 - Preparação da carga (MgCl_2)
 - Eletrólise
- A eletrólise óxido é limitada pela baixa solubilidade no eletrólito
- A eletrólise em solução aquosa libera H_2 e não Mg no catodo

PROCESSO ELETROLÍTICO

- Carga:
 - MgCl_2 líquido desidratado
 - MgCl_2 sólido desidratado
 - Carnalita ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$) sólida desidratada
 - $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sólido
- Carga desidratada: permite a co-produção de gás Cl e maior eficiência de corrente
- O uso de carnalita leva ao acúmulo de eletrólito rico em KCl e ao aumento do consumo de energia
- O uso de $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ resulta num alto consumo de anodo de C e na formação de lama na célula, além de aumentar o consumo de energia

PROCESSO ELETROLÍTICO

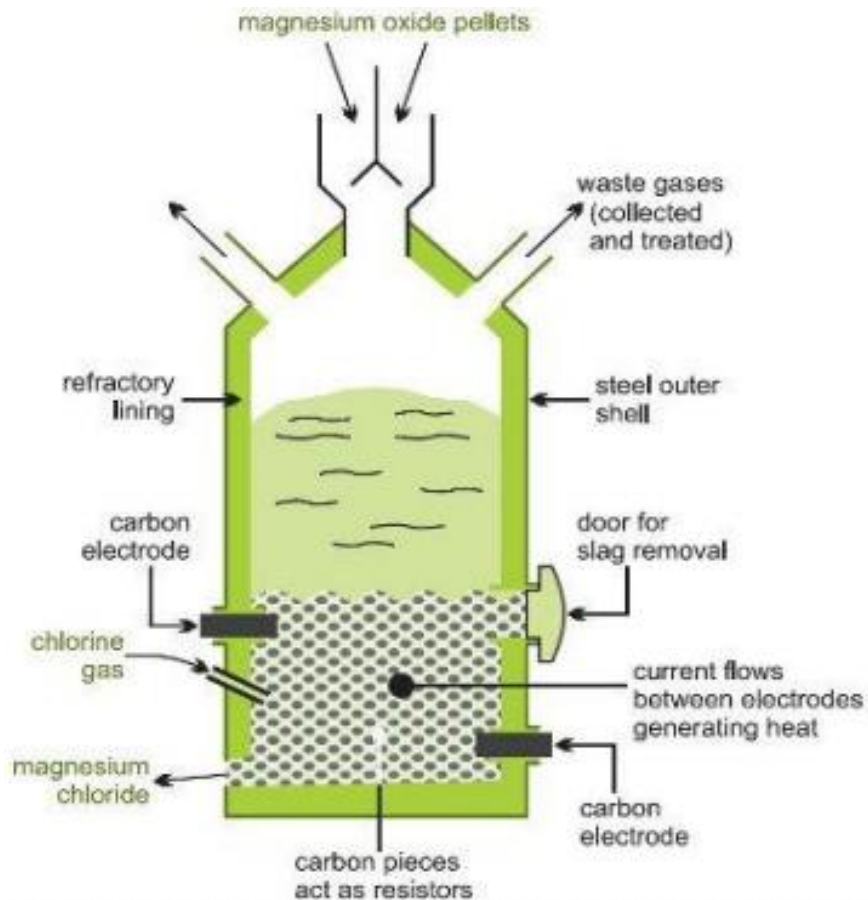
Preparação da carga

- Rotas para a remoção de H_2O
 - Cloretação do MgO na presença de C
 - Desidratação do $MgCl_2$ ou da carnalita
- Cloretação:
 - Aglomeração (5-10mm): MgO +carvão vegetal+salmoura de $MgCl_2$ (contém cloratos)
 - Secagem: 50% MgO +15-20% $MgCl_2$ +15-20% H_2O +10% C

PROCESSO ELETROLÍTICO

Preparação da carga

- Reator IG Farben



- Temperatura: 1000-1200°C
- $2\text{MgO(s)} + \text{C(s)} + 2\text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{MgCl}_2\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
- $\text{Cl}_2\text{(g)} + \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{HCl(g)} + \text{CO(g)}$
- $\text{MgO(s)} + 2\text{HCl(g)} \rightarrow \text{MgCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

PROCESSO ELETROLÍTICO

Preparação da carga

- Fumos (100-200°C)
 - CO, CO₂, HCl, Cl₂, SO₂, H₂S, hidrocarbonetos cloretados
 - Lavados
- Escória: Silicato de Mg
- MgCl₂: 0,1%MgO, 0,1%C, 0,1%SiO₂ e 20 ppmB
- Outros processos:
 - MagCan: usa Magnesita e CO para a cloretação
$$2\text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$$

PROCESSO ELETROLÍTICO

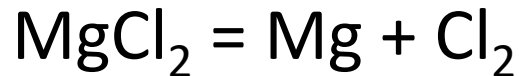
Preparação da carga

- Desidratação do MgCl_2
 - Salmouras de MgCl_2 (33-34%)
 - Concentração por evaporação: 45-50%
 - Pelotização
 - Desidretação em leito fluidizado a 180°C
 - Desidretação com HCl a $300-400^\circ\text{C}$
- $<0,1\%\text{MgO}$
- Desidratação da carnalita
 - Leito fluidizado a $160-200^\circ\text{C}$: $3,7-4,8\%\text{H}_2\text{O}$
 - Cloretador a $700-750^\circ\text{C}$
 - $49-51\%\text{MgCl}_2$ e $0,6-1\%\text{MgO}$

PROCESSO ELETROLÍTICO

Eletrólise

- Temperatura: 700-800°C



- Reator revestido com refratário (MgO)
- Catodos: aço
- Anodos: grafite
- Gaps: 3-12 cm
- Densidade de corrente: 2000-8000 A/m²
- Eficiência de corrente: 0,8-0,85
- LiCl: aumenta a condutividade e diminui a densidade
- No catodo: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg(l)} \dots\dots\dots \text{Eo} = -2.38 \text{ V}$
- No anodo: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 (\text{g}) \uparrow + 2\text{e}^- \dots\dots\dots \text{Eo} = 1.36 \text{ V}$
- Reação global: $\text{MgCl}_2 (\text{s}) = \text{Mg(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \dots\dots \text{E} = 3.74 \text{ V}$

PROCESSO ELETROLÍTICO

Eletrólise

Electrolyte	Composition, %	<i>mp</i> , °C	Properties at 700 °C			
			Density, kg/m ³	Conductivity, S/m	Viscosity, mPa·s	Surface tension, mN/m
Potassium	5–12 MgCl ₂ 70–78 KCl 12–16 NaCl	650	1600	183	1.35	104
Sodium–potassium	10 MgCl ₂ 50 NaCl 40 KCl	625	1625	200	1.58	108
Sodium–calcium	8–16 MgCl ₂ 30–40 CaCl ₂ 35–45 NaCl 0–10 KCl	575	1780	200	2.22	110
Lithium–potassium	10 MgCl ₂ 70 LiCl 20 KCl	550	1500	420	1.20	
Lithium–sodium	10 MgCl ₂ 70 LiCl 20 NaCl	560	1521	488		
Sodium–barium	10 MgCl ₂ 20 BaCl ₂ 50 NaCl 20 KCl	686	1800	217	1.70	110
Magnesium		649	1580			

PROCESSO ELETROLÍTICO

Eletrólise

- Pureza do Cl_2 : 90-95%
- Consumo de anodo: 15-20 kg/t Mg

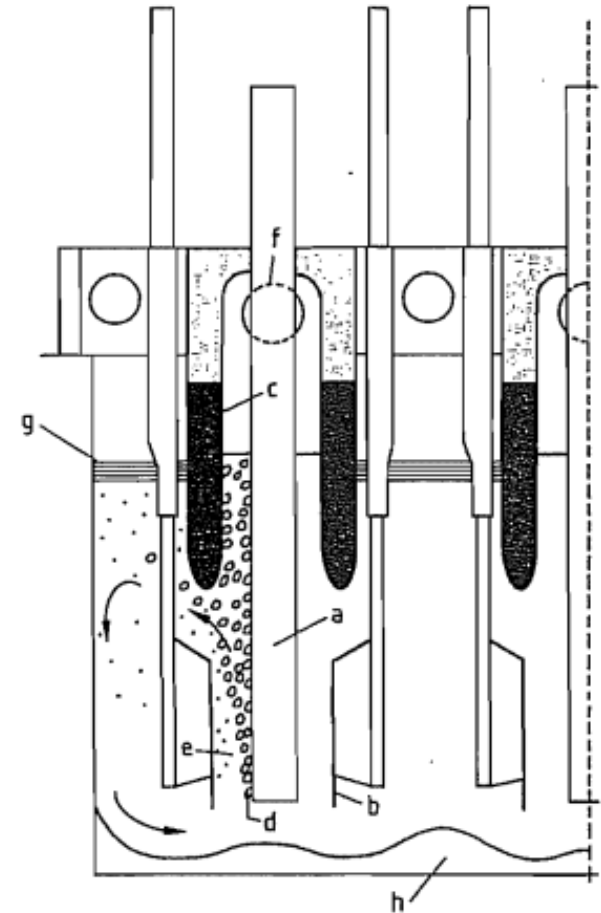
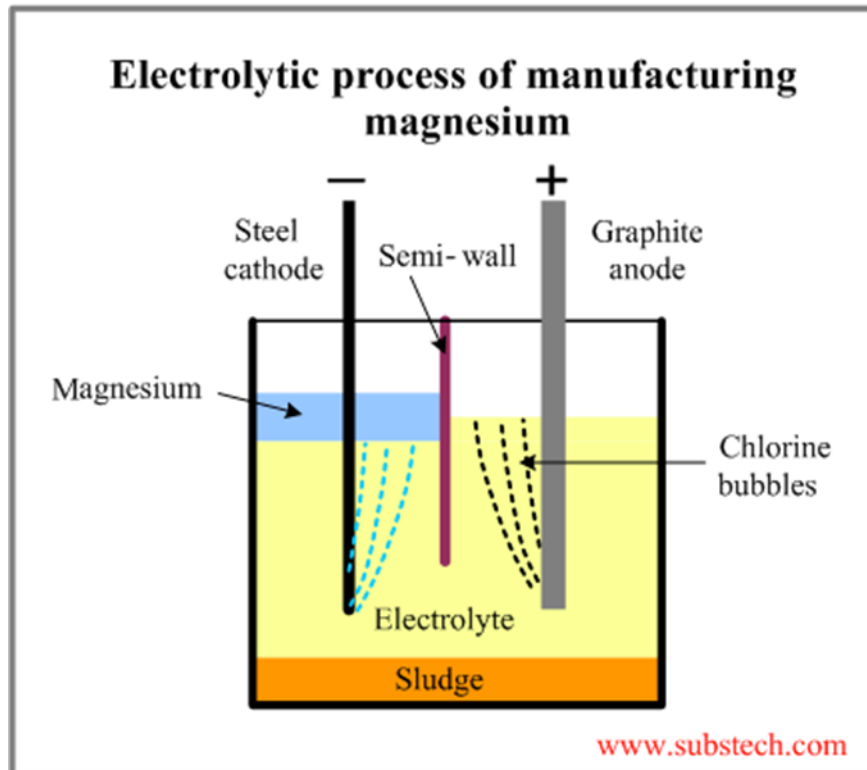


Figure 20.8: Electrode configuration in the IG cell: a) Graphite cathode; b) Steel cathode; c) Semi wall; d) Chlorine bubbles; e) Magnesium globules; f) Chlorine outlet; g) Magnesium; h) Sludge.

REFINO

- Presença de inclusões não metálicas (óxidos, nitretos, carbonetos,...): prejudicam a resistência à corrosão, as propriedades mecânicas e de superfície
- O controle das matérias primas é a melhor forma de controlar o nível de impurezas
- Manter temperatura baixa minimiza a contaminação de Fe
- Si é removido pela a adição de ZnCl ou CoCl
- H pode ser removido com Cl_2

PROCESSO KROLL

- É utilizado para a produção de Ti, Zr, U,...
- O redutor é o Mg
- As matérias primas são cloretos

METALURGIA DO Ti

- Identificado como um novo elemento metálico por Gregor, na Inglaterra, em 1791.
- Sua produção era muito difícil devido à forte tendência a reagir com oxigênio e nitrogênio.
- Somente em meados do século 20 (1938 a 1940) foi desenvolvido processo comercial de obtenção de titânio.
- Somente na segunda metade do século 20 começou a ser utilizado como liga industrial e em projetos.

METALURGIA DO Ti

Propriedades

- Metal de baixa densidade ($\rho_{Al} < \rho_{Ti} < \rho_{Fe}$) cerca de 60% da densidade do ferro.
- Limite de resistência equivalente ao de aços martensíticos de menor resistência. Limites de escoamentos entre 500 MPa e 1100 MPa.
- Pode ser usado em temperaturas entre 540°C e 600°C.

METALURGIA DO Ti

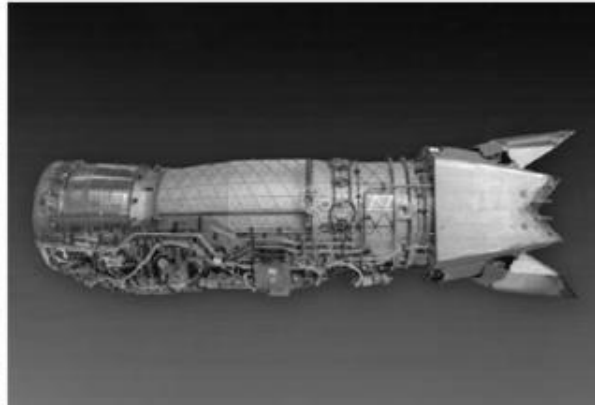
Propriedades

- O Titânio é muito resistente à corrosão. Sua resistência à corrosão é melhor que a do aço inoxidável na maioria dos ambientes.
- Muito boa biocompatibilidade no corpo humano.
- O titânio é imune aos fluídos corpóreos contendo cloretos e pH tendendo para o ácido.

METALURGIA DO Ti

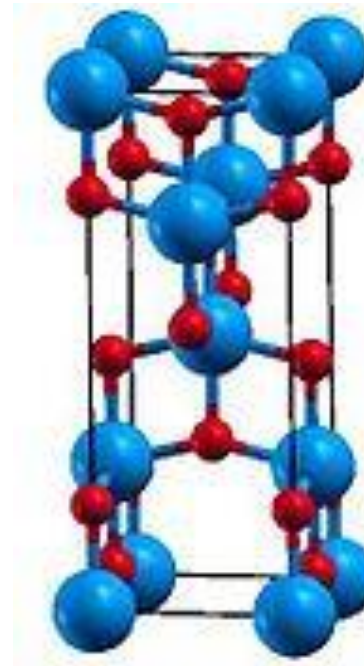
	1	2	3	4	5	6	7	9	12
N	0,03	0,03	0,05	0,1	0,03	0,05	0,03	0,02	0,03
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,08
H	0,015	0,015	0,015	0	0,0125	0,02	0,015	0,013	0,015
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,25	0,3
O	0,18	0,25	0,35	0,4	0,2	0,2	0,25	0,12	0,25
Pa							0.12-0.25		
Al					5.5-6.75	4.0-6.0		2.5-3.5	
Mo									0.2-0.4
V					3.5-4.5			2.0-3.0	
Ni									0.6-0.9
Sn						2.0-3.0			
d(g/cm³)	4,51	4,51			4,43		4,51	4,48	4,51
20-200(10 ⁻⁶ /°C)	9,1	9,1			9,9		9,1	9,8	9,9
PF(°C)	1671	1660			1760		1660	1704	1660
E(GPa)	102,7	102,7			113,7		102,7	103,4	103,4
25°C(W/m².°C)	17,11	18,06			7,41		18,06	8,35	20,91
Cp(J/kg.°C)	5,9	5,9			5,85		5,9	5,44	5,44
20°C(ohm)	0,47	0,48			1,71		0,48	1,25	0,45
RT min(MPa)	243	345			895		345	620	783
LE 0,2% min(MPa)	170	275			825		275	483	345
Along min (%)	24	20			10		20	15	18
RA min(%)	30	30			25		30	25	25
Dureza	Rb70	Rb80			Rc36		Rb80	Rc28	Rc17

METALURGIA DO Ti

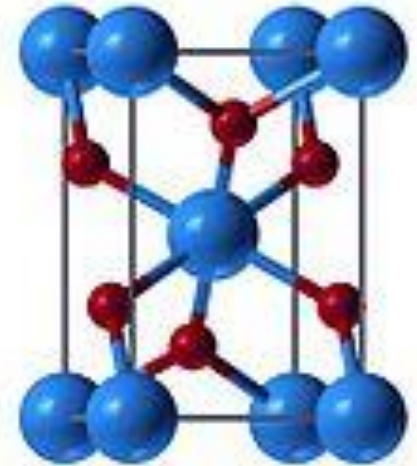


METALURGIA DO Ti

- Ilmenita (FeO.TiO_2)
- Rutilo (TiO_2)
- Anatásio (TiO_2)
- Perovskita (CaO.TiO_2)



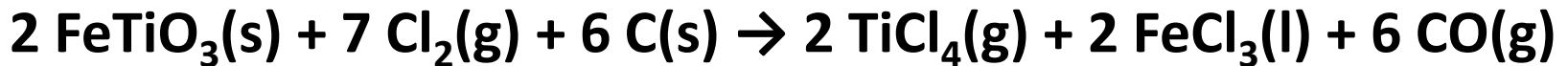
Anatase



Rutila

METALURGIA DO Ti

- Para a o Ti as principais matérias primas são o rutilo (raro) e a ilmenita:



- O processo é realizado em leito fluidizado a cerca de 1000°C
- Os cloretos produzidos são separados por destilações fracionadas

METALURGIA DO Ti

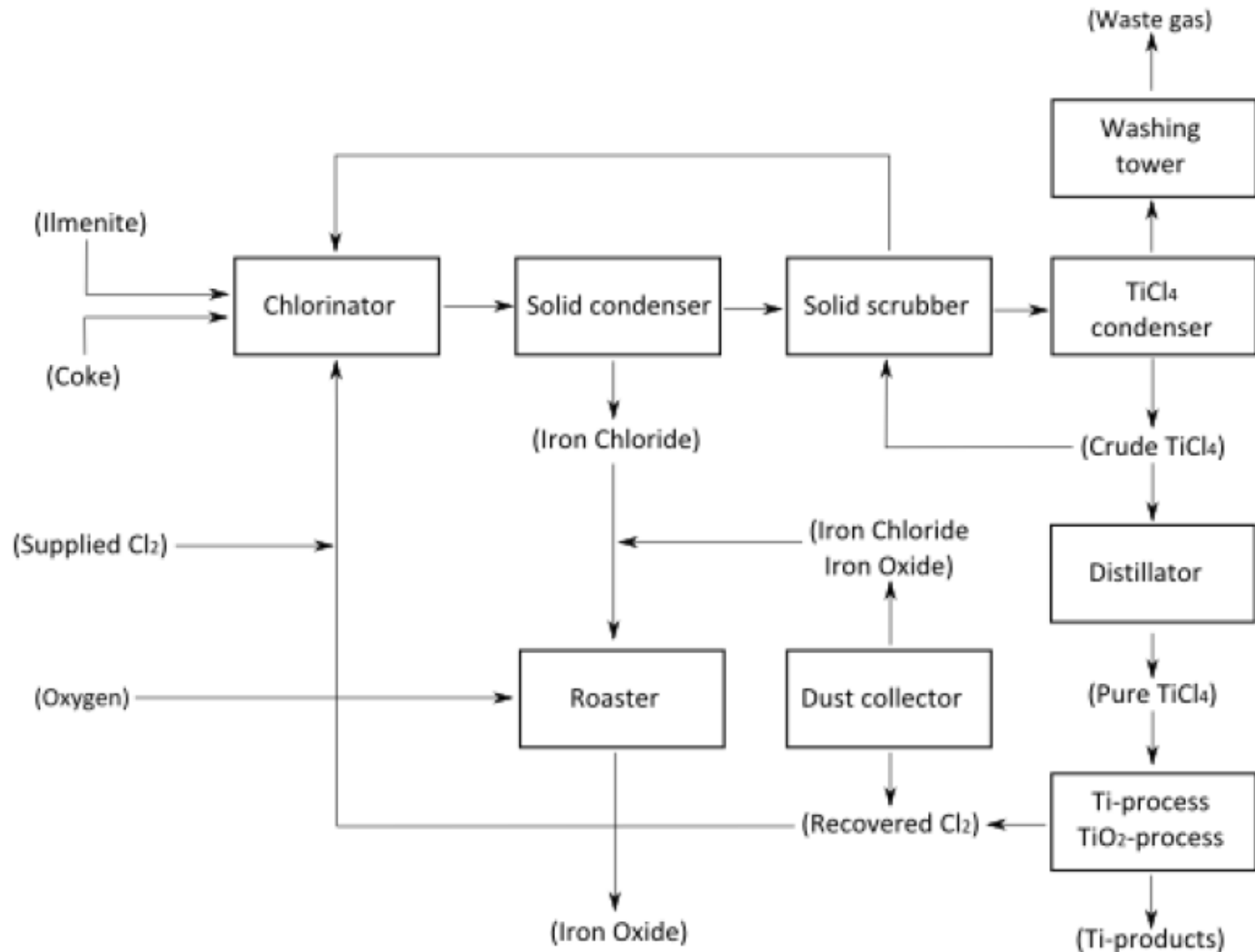
- A temperatura de processo é de 800-850°C num reator evacuado



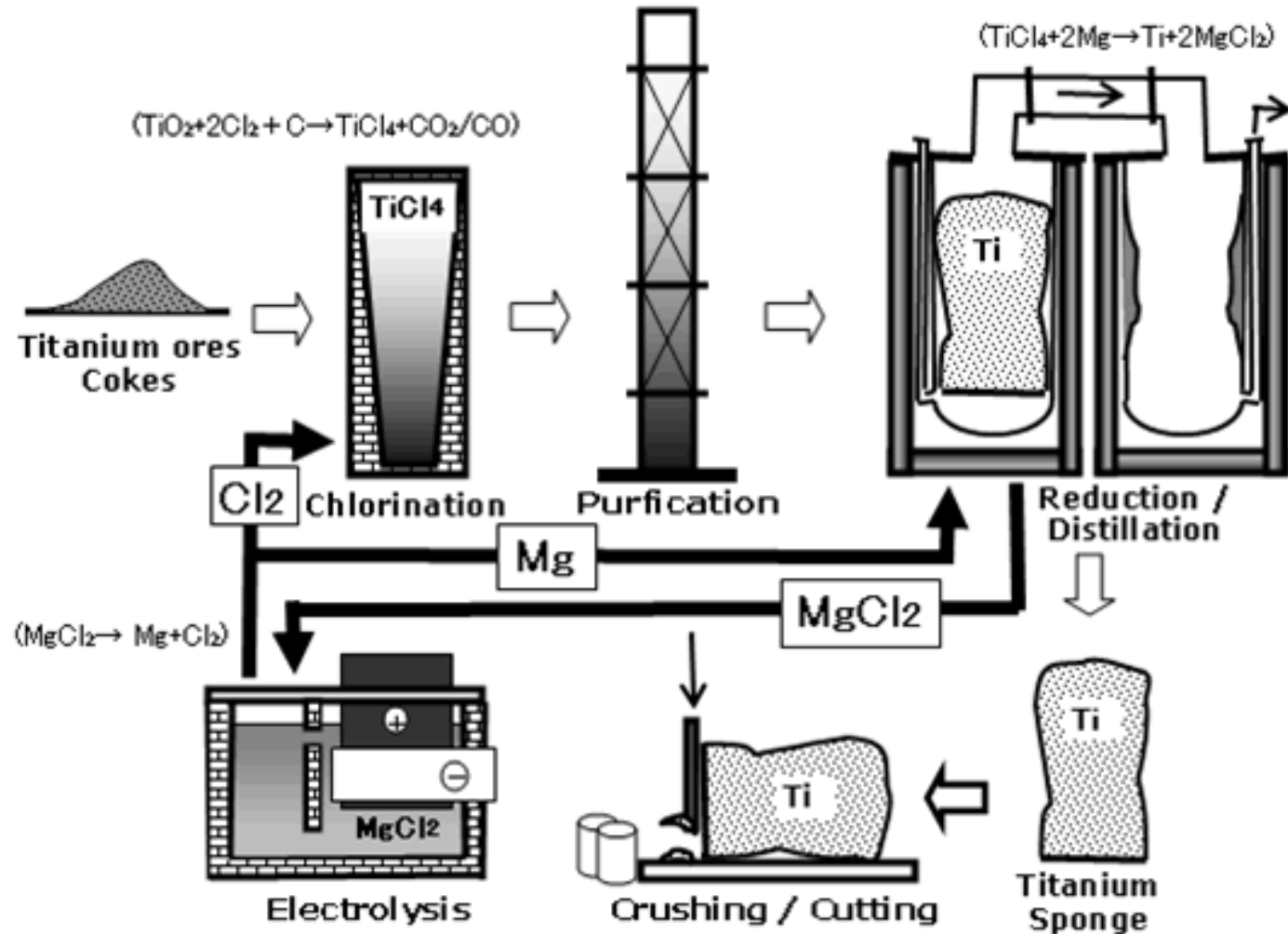
- O titânio formado é chamado de “esponja”



METALURGIA DO Ti



METALURGIA DO Ti



METALURGIA DO Ti

- O cloreto de Mg é recuperado a Mg e Cl_2 que voltam para o processo
- A esponja é então prensada em cilindros, que são soldados formando um eletrodo que será processado num forno VAR ou num forno EB produzindo o Ti grau 1

<http://www.youtube.com/watch?v=oWyrzZh3We0>