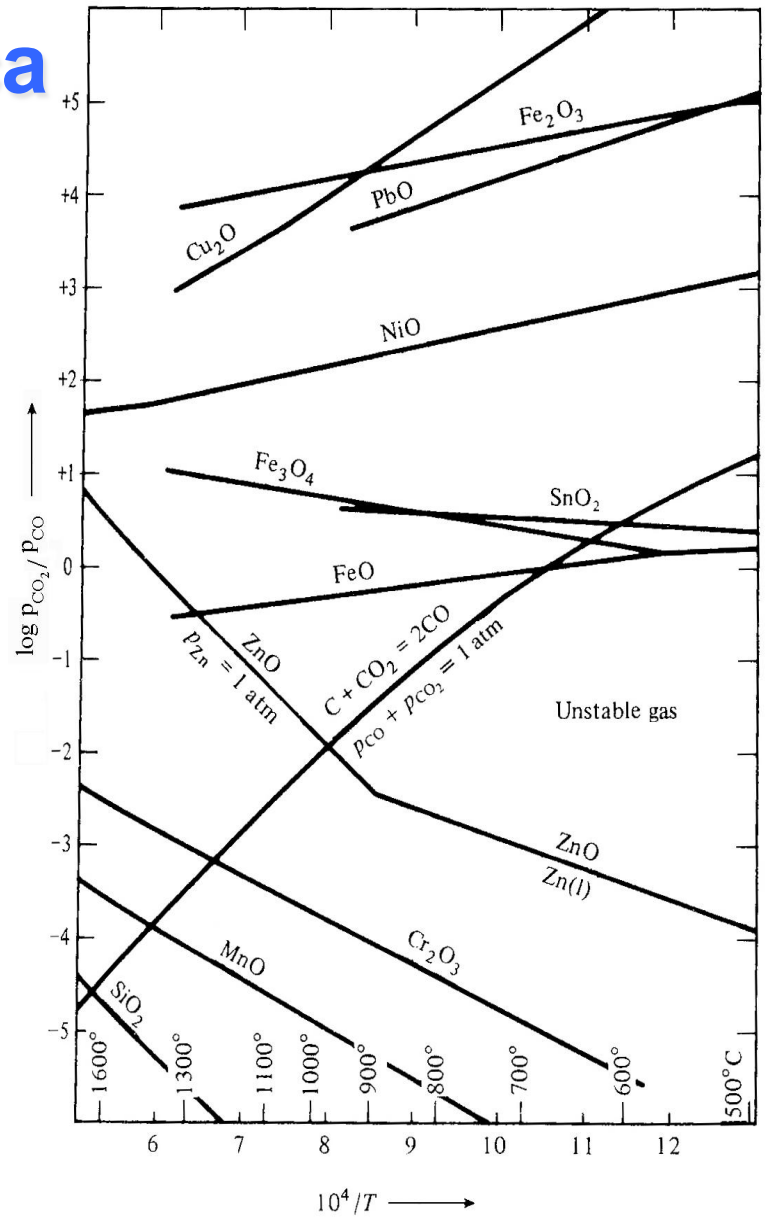
Metais Voláteis
Termodinâmica

Redução Carbotérmica

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$



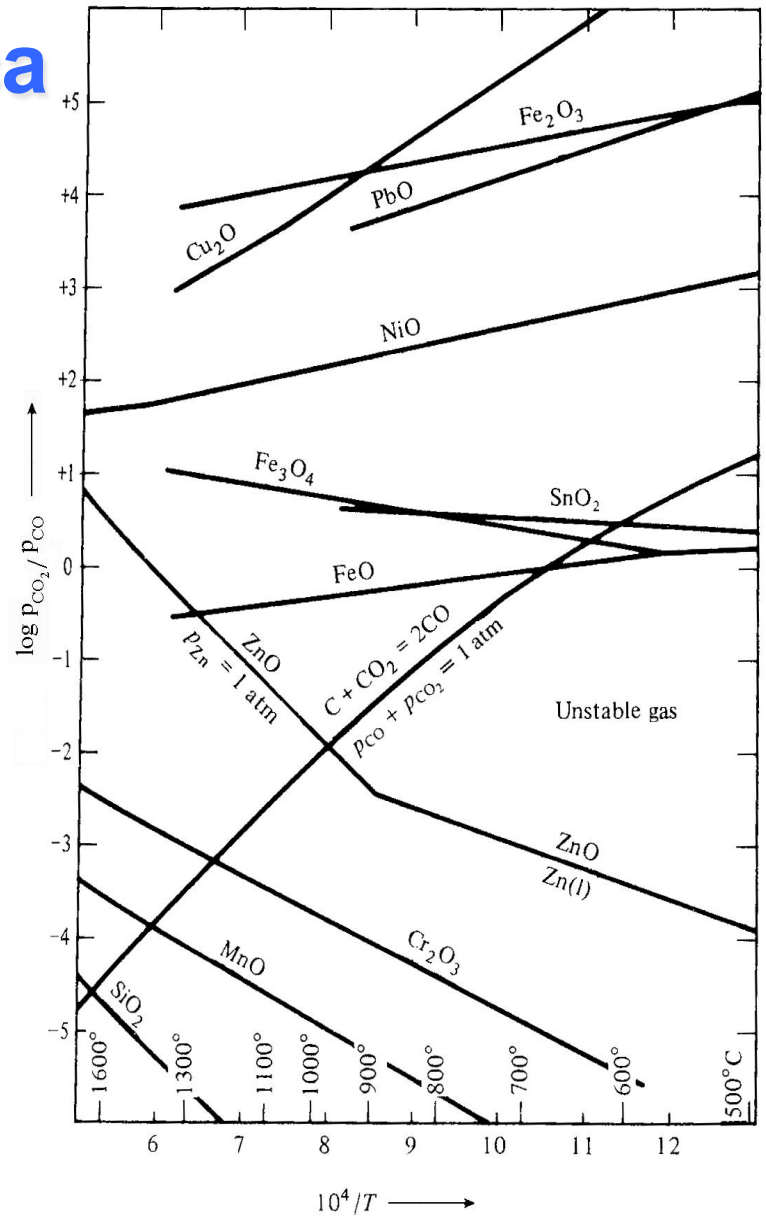
Redução Carbotérmica

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Assumindo-se que as atividades das fases condensadas são iguais a **1**

$$K = p_{CO_2} / p_{CO}$$



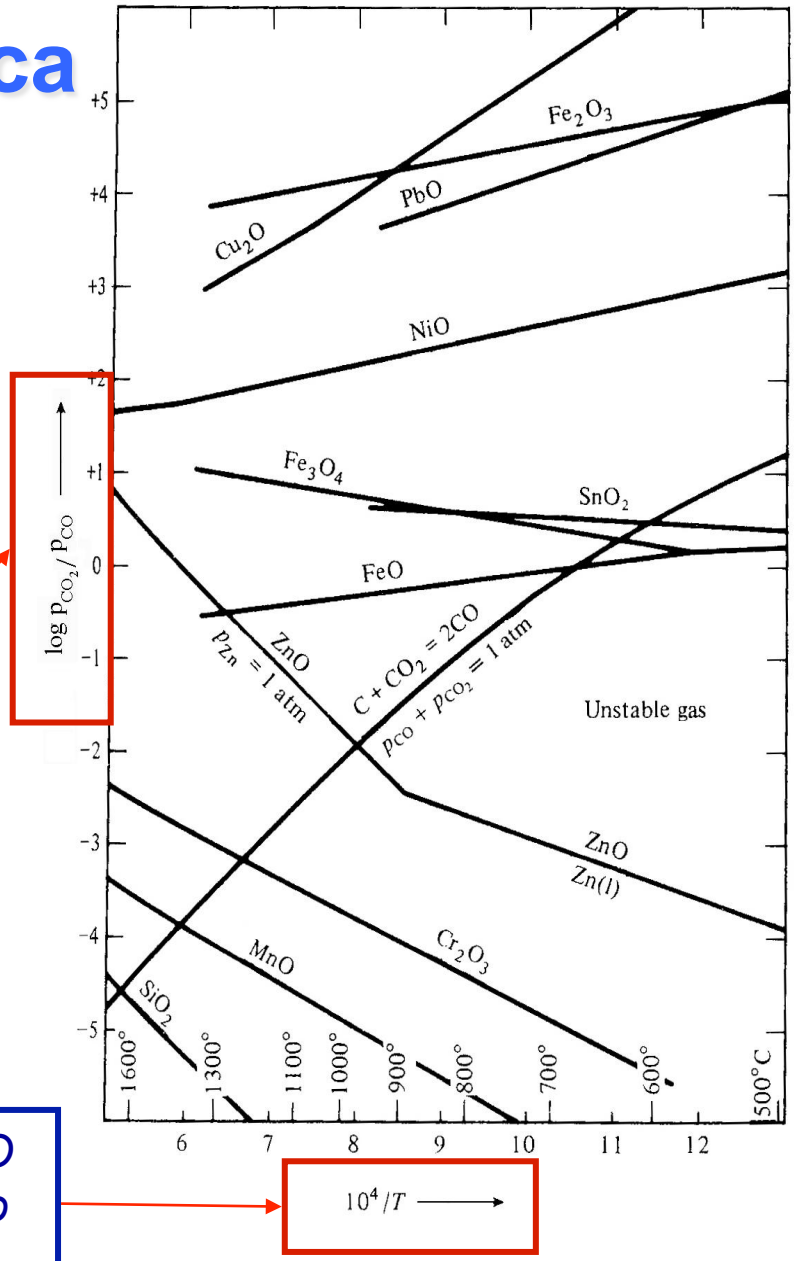
Redução Carbotérmica

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$

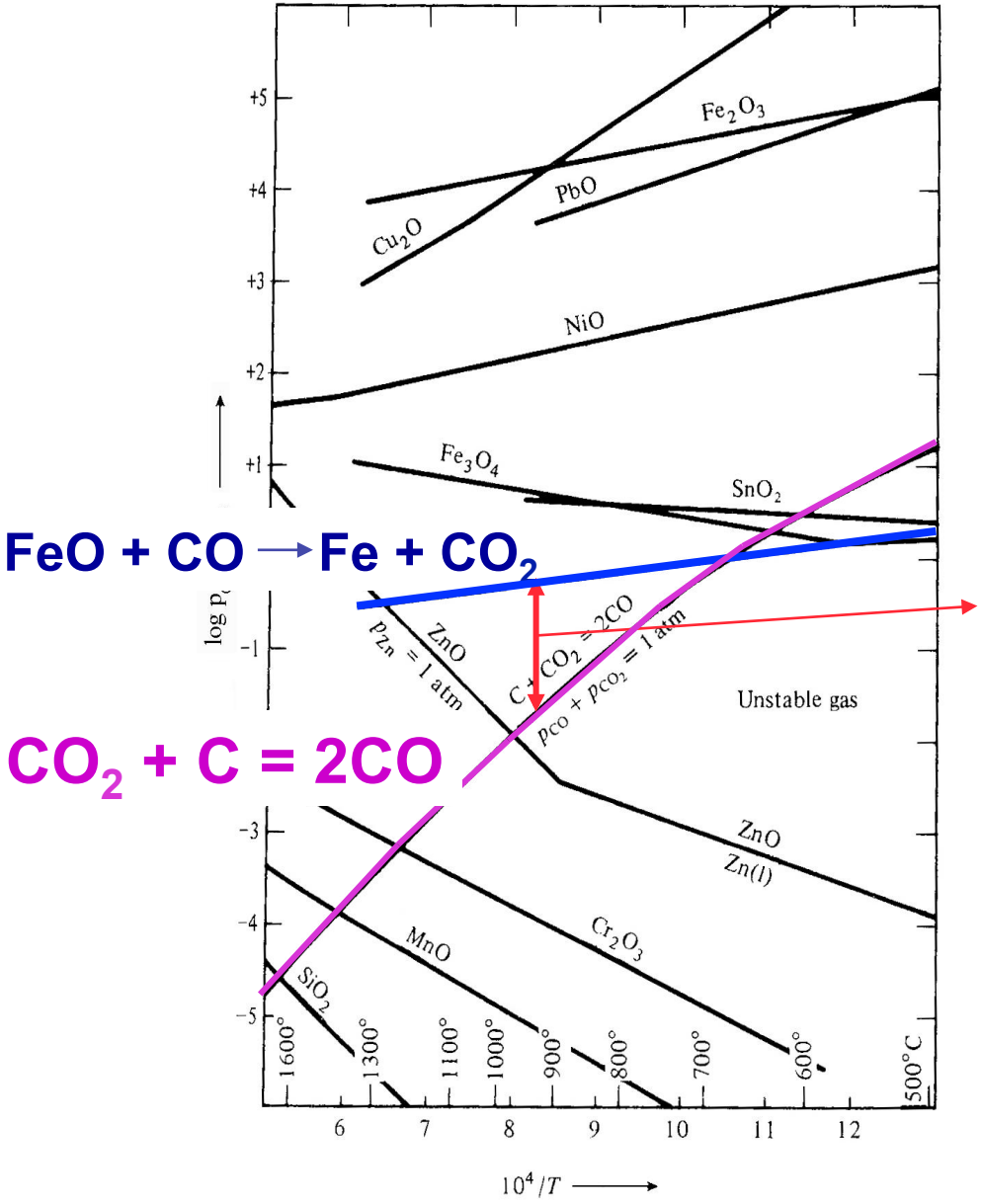
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Assumindo-se que as atividades das fases condensadas são iguais a **1**

$$K = p_{CO_2} / p_{CO}$$



Tem-se então uma curva relação CO_2/CO em função da temperatura para a redução carbotérmica de cada óxido



Para uma determinada temperatura, a composição do gás fica entre as duas reações

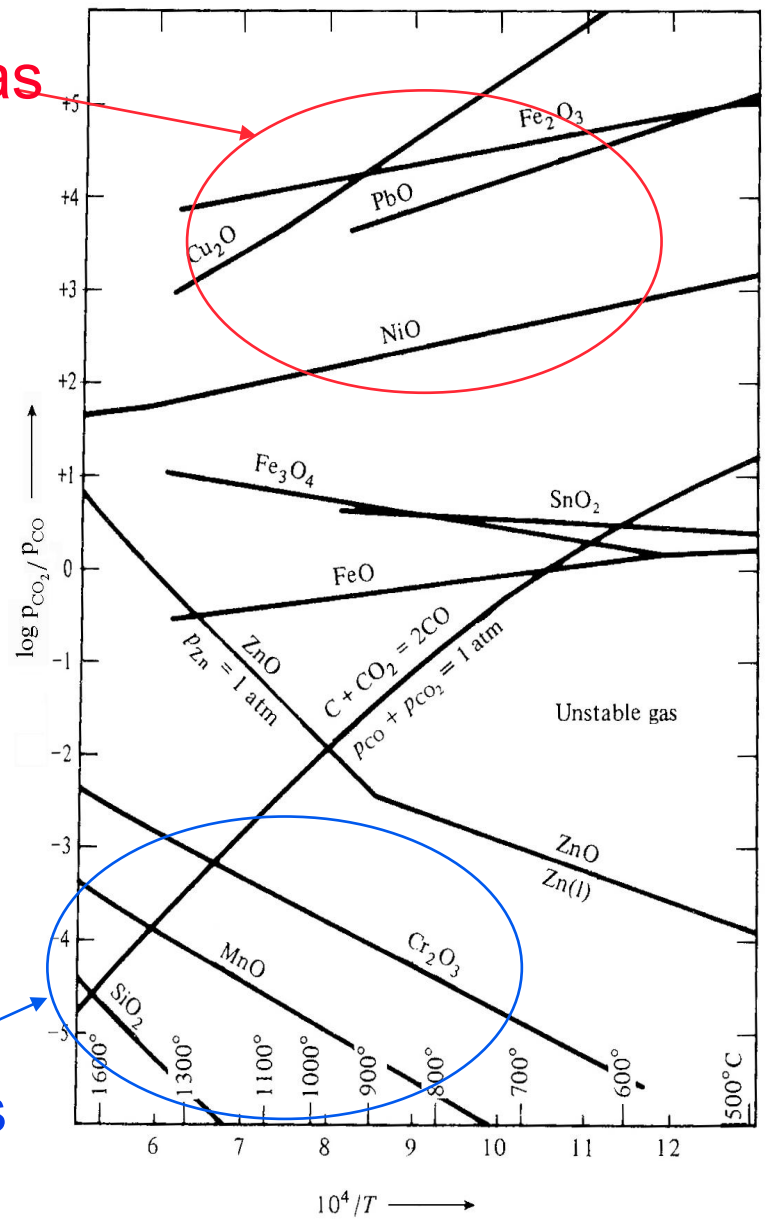
$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$

$$K = p_{CO_2} / p_{CO}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

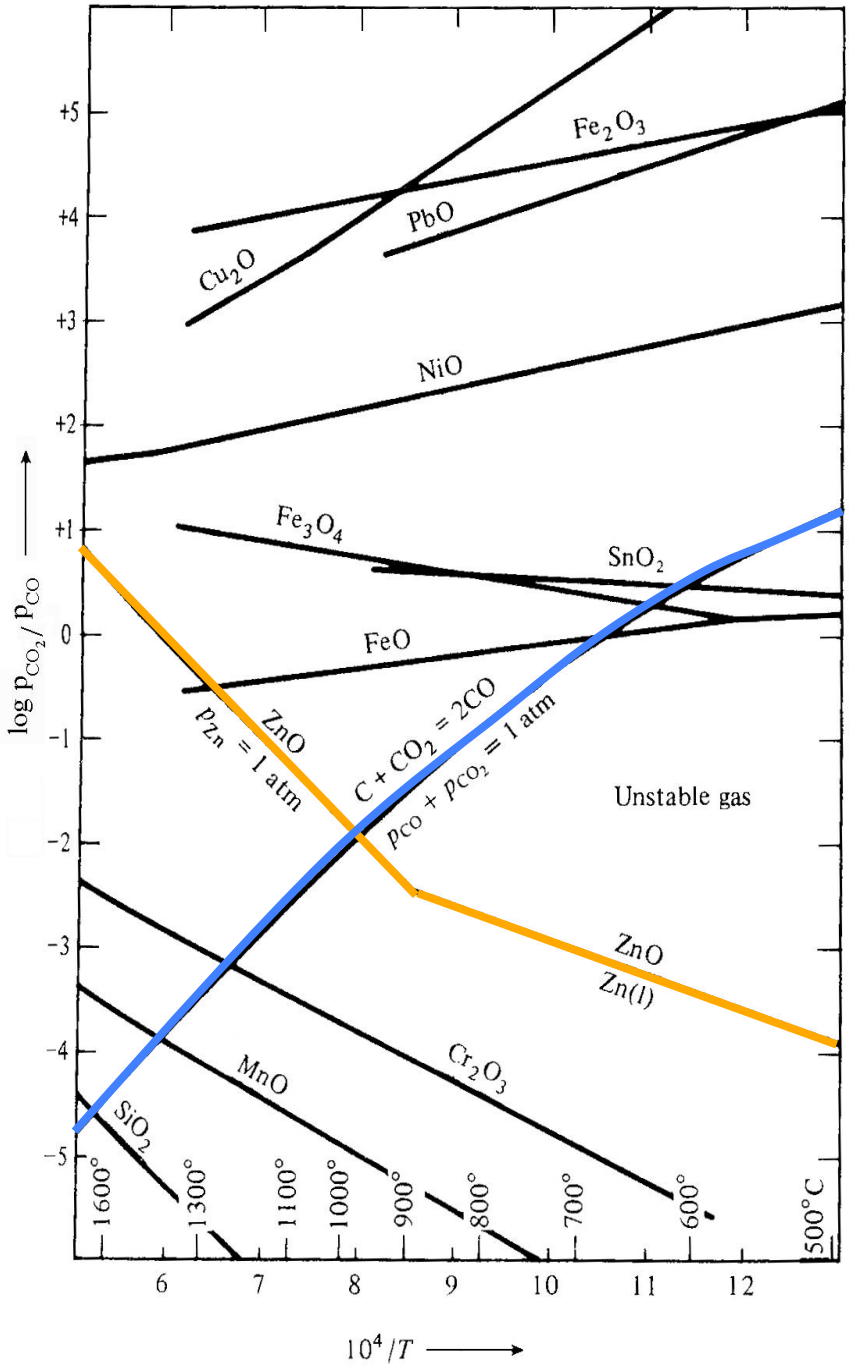
$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^0}{R}$$

Exotérmicas



Endotérmicas

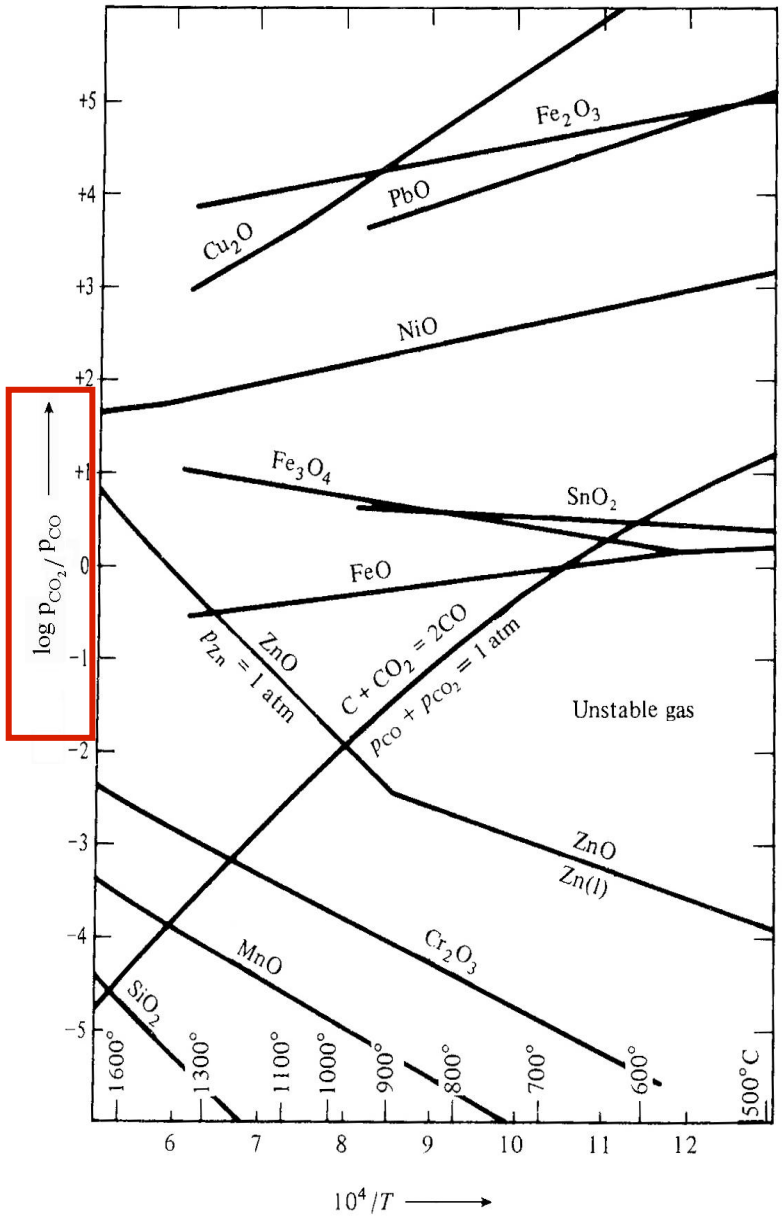
Nesse diagrama existem 2 curvas com características diferentes das outras.



Reação de Boudouard

$CO_2 + C \rightarrow 2CO$

$$K = p_{CO} \cdot p_{CO} / p_{CO_2}$$



Reação de Boudouard

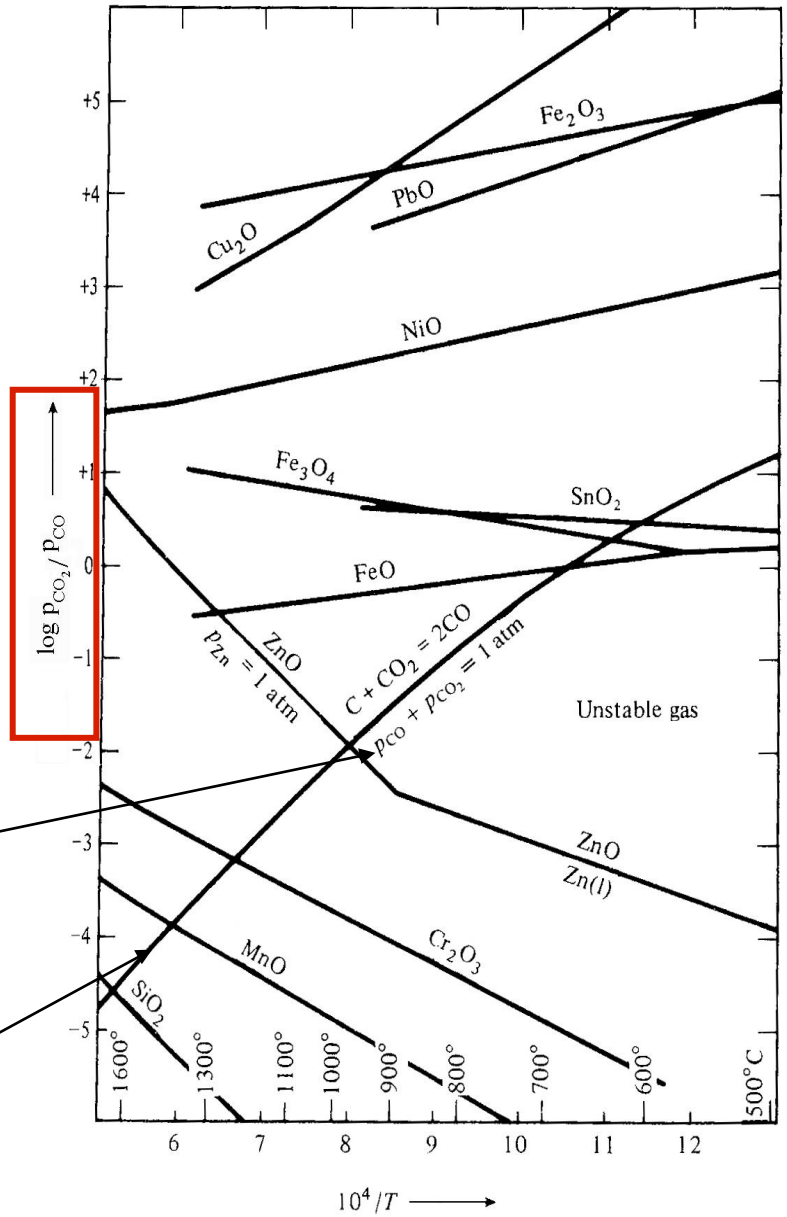
$CO_2 + C \rightarrow 2CO$

$$K = p_{CO} \cdot p_{CO} / p_{CO_2}$$

Repare que para esta reação fixou-se

$p_{CO} + p_{CO2}$

E fica uma curva e não uma reta como as demais



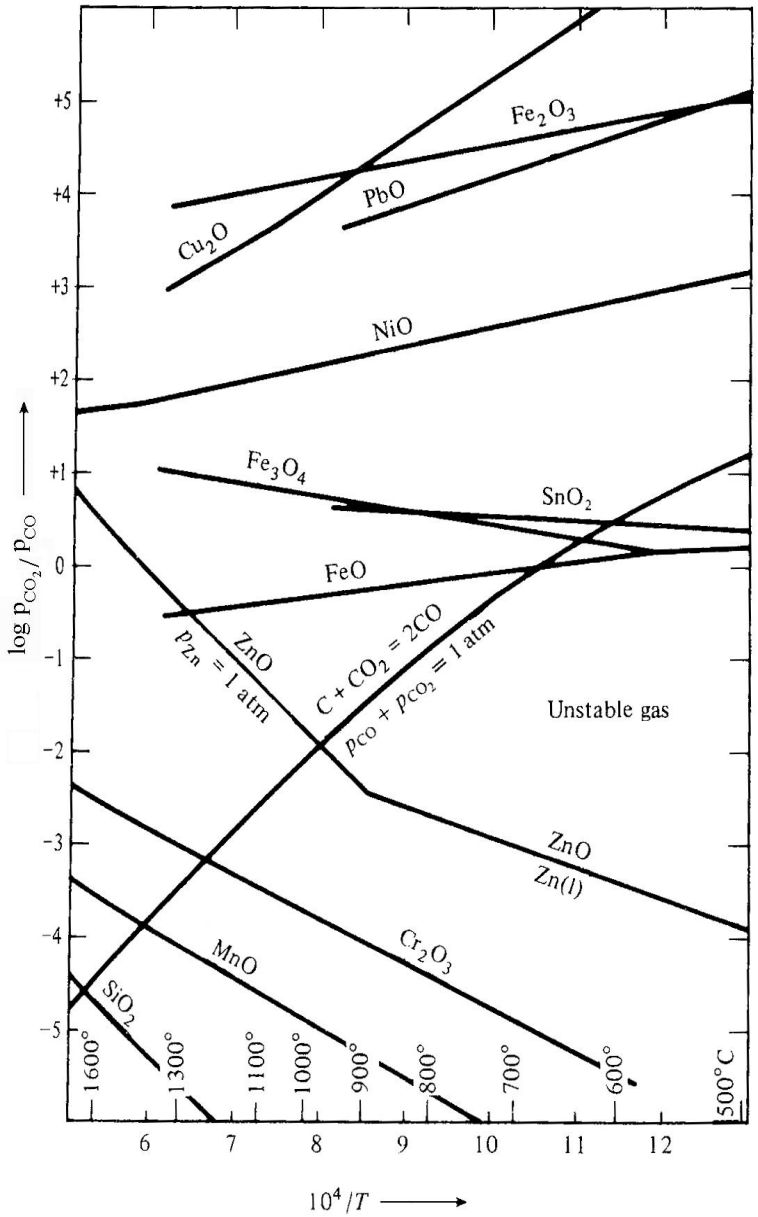
$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Assumindo-se que as atividades das fases condensadas são iguais **1**

E quando Me é vapor?

$$K = p_{Me} \cdot p_{CO_2} / p_{CO}$$

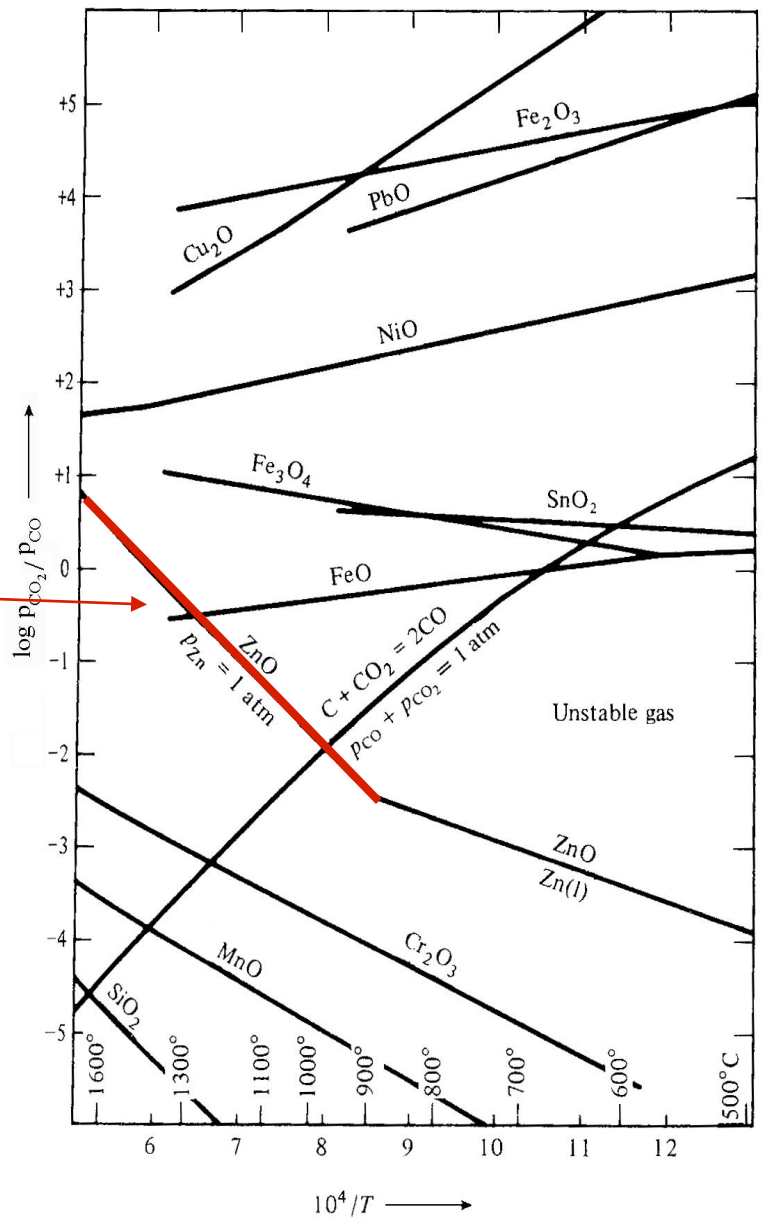


E quando Me é vapor?

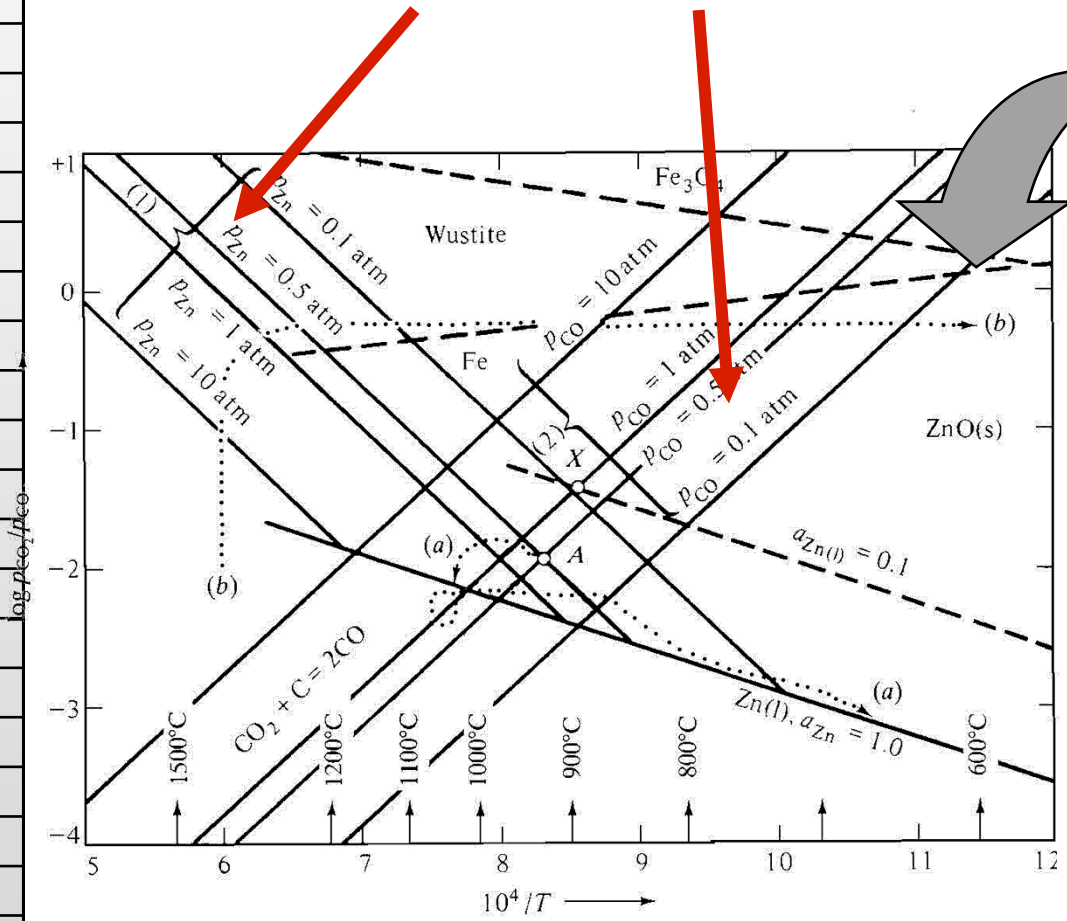
$$K = p_{Me} \cdot p_{CO_2} / p_{CO}$$

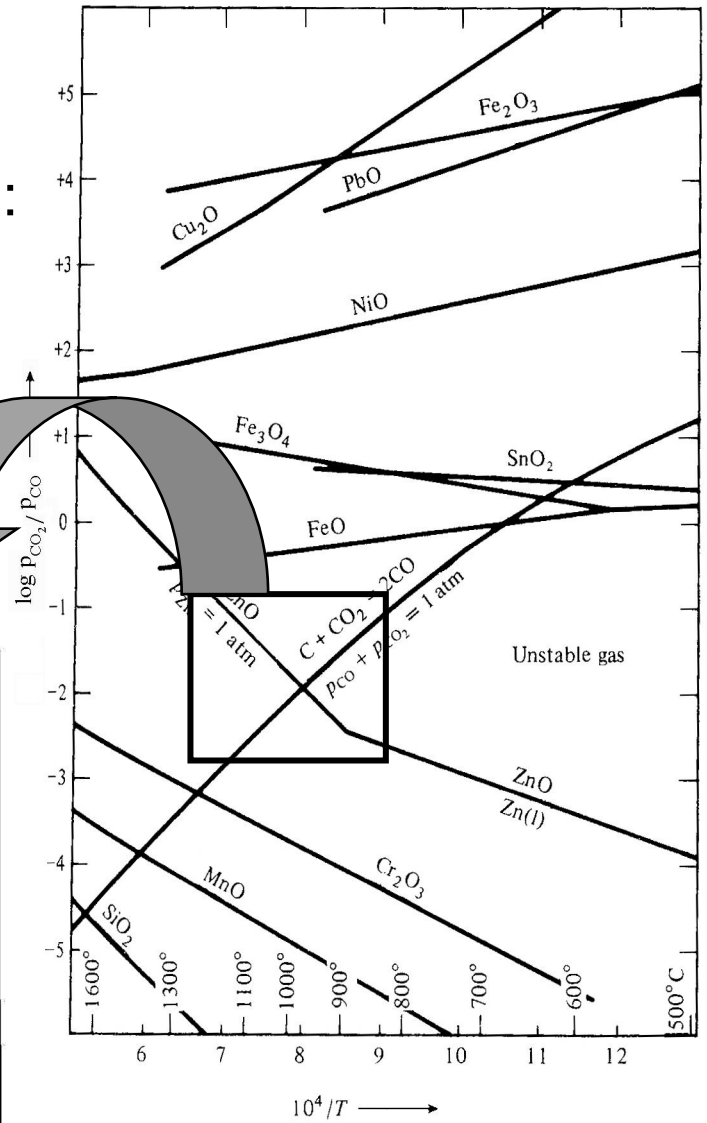
Fixa-se a pressão do gás

No caso, $p_{Zn} = 1\,\text{atm}$

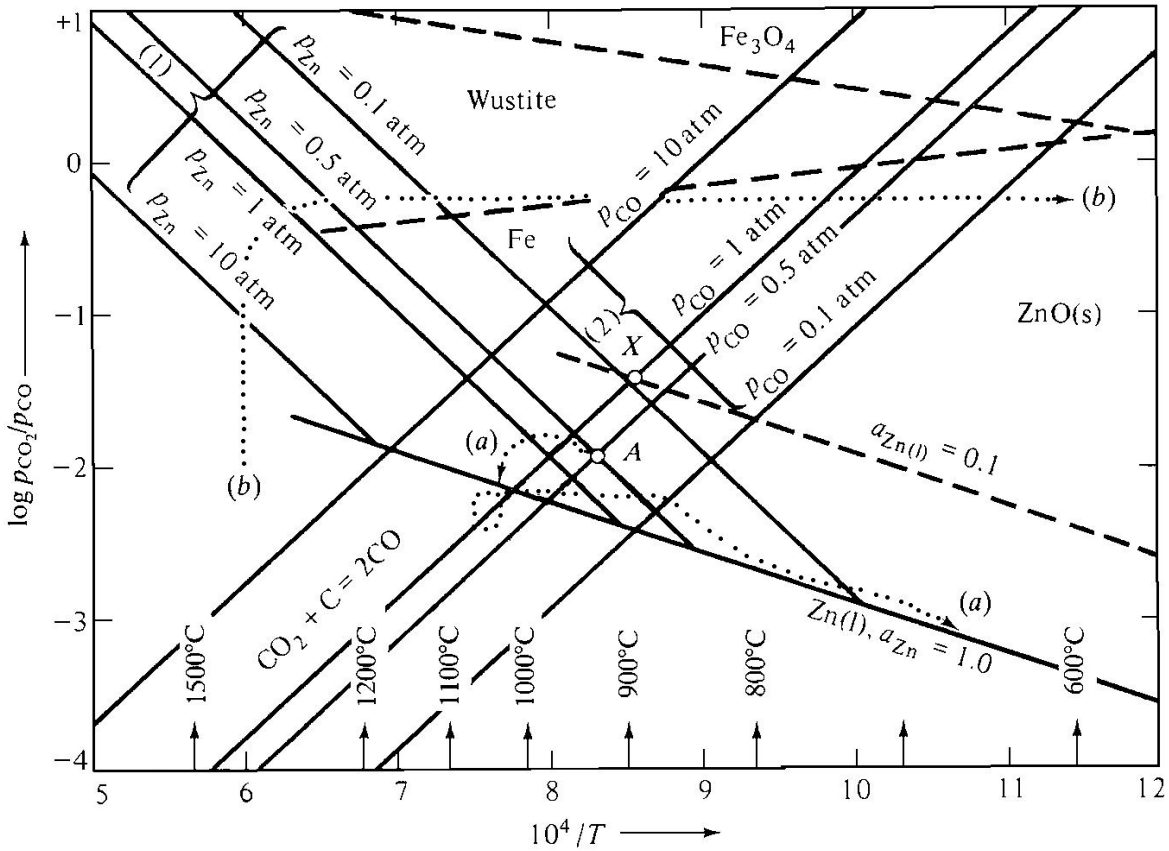


Para resolver o sistema precisa-se de:
curvas com p_{Zn} cte e p_{CO} cte



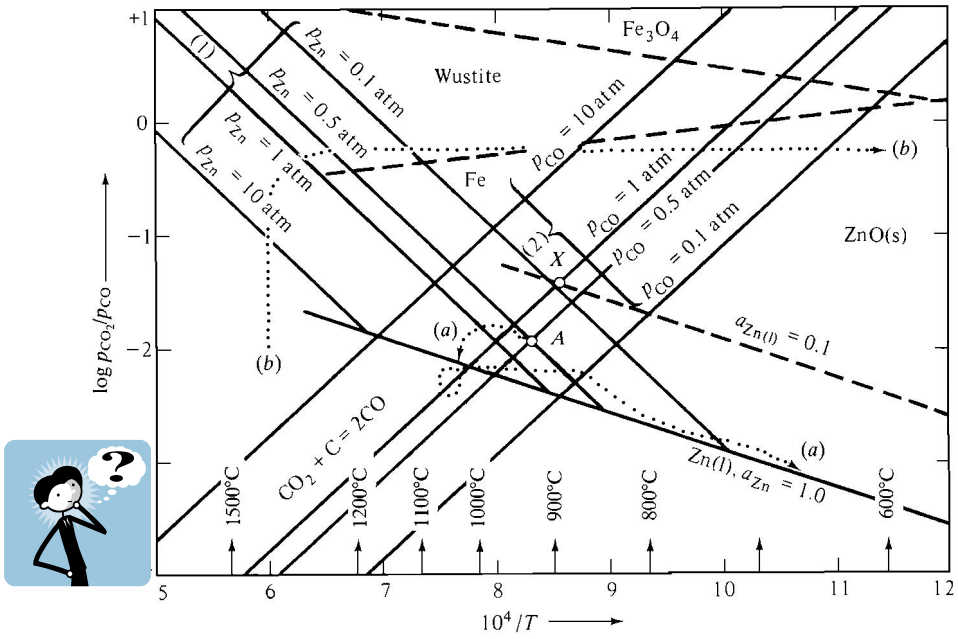


Mas qual delas devo usar?



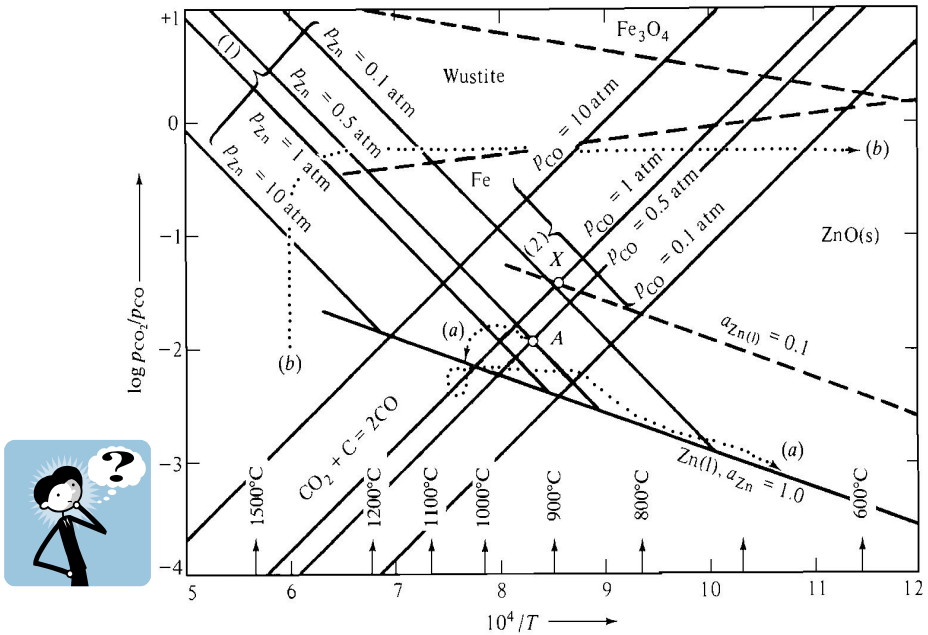
Para escolher a curva, usa-se a relação estequiométrica do sistema

$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$$



$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$$

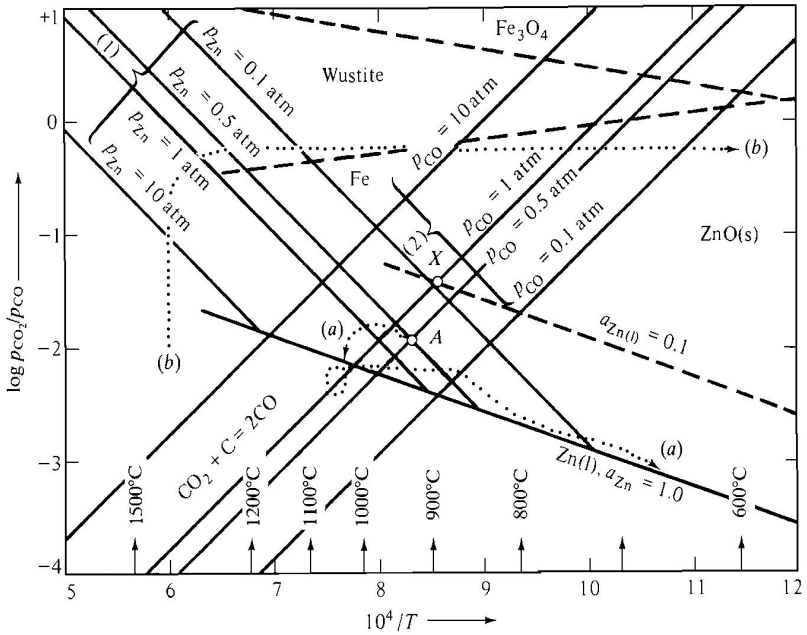
$$(x+2y)ZnO + (x+y)C = (x+2y)Zn + xCO + yCO_2$$

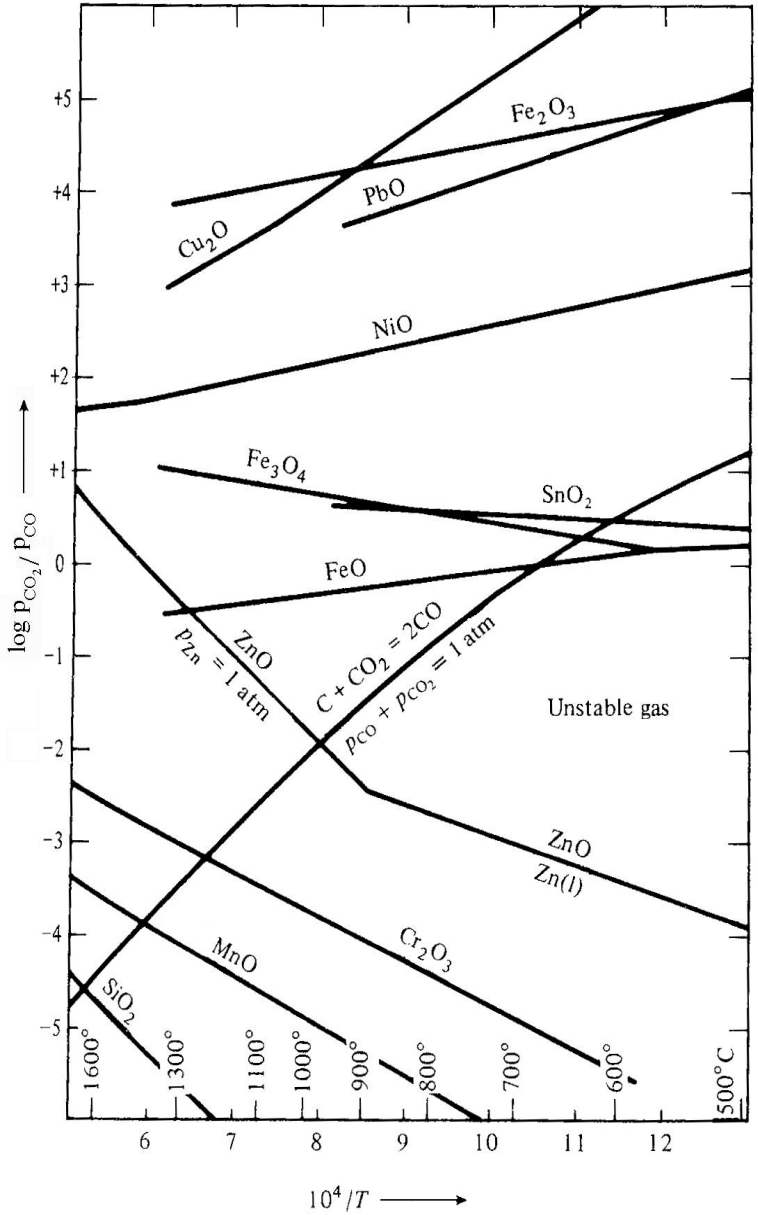


Supondo $p_{CO} >> p_{CO2}$ e $P_{total} = 1\ atm$

Tem-se:

$$p_{Zn} = p_{CO} = 0{,}5\ atm$$



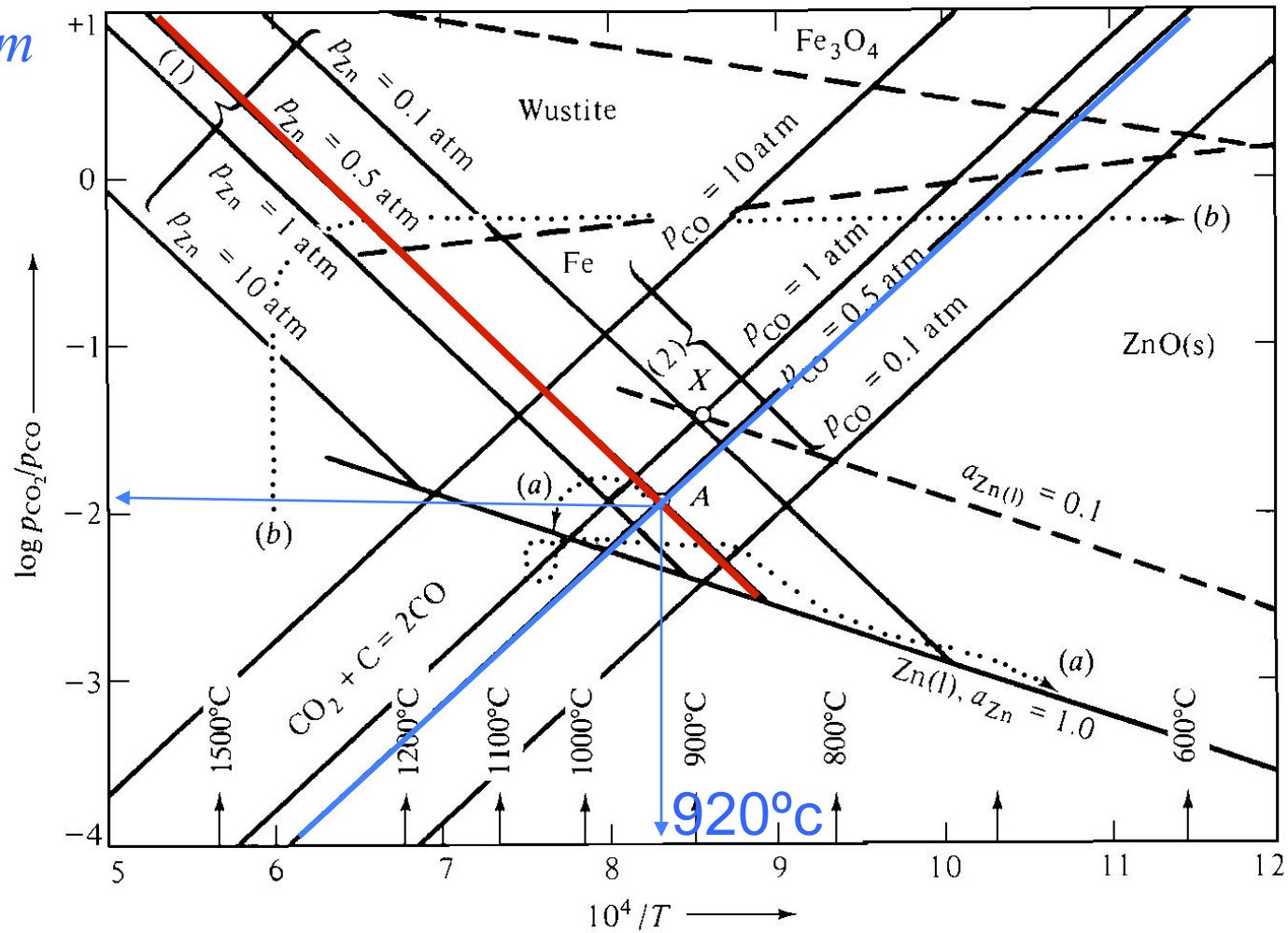


$P_{total} = 1\ atm$

$P_{Zn} = 0{,}5\ atm$

$P_{CO} = 0{,}5\ atm$

$P_{CO} >> P_{CO2}$



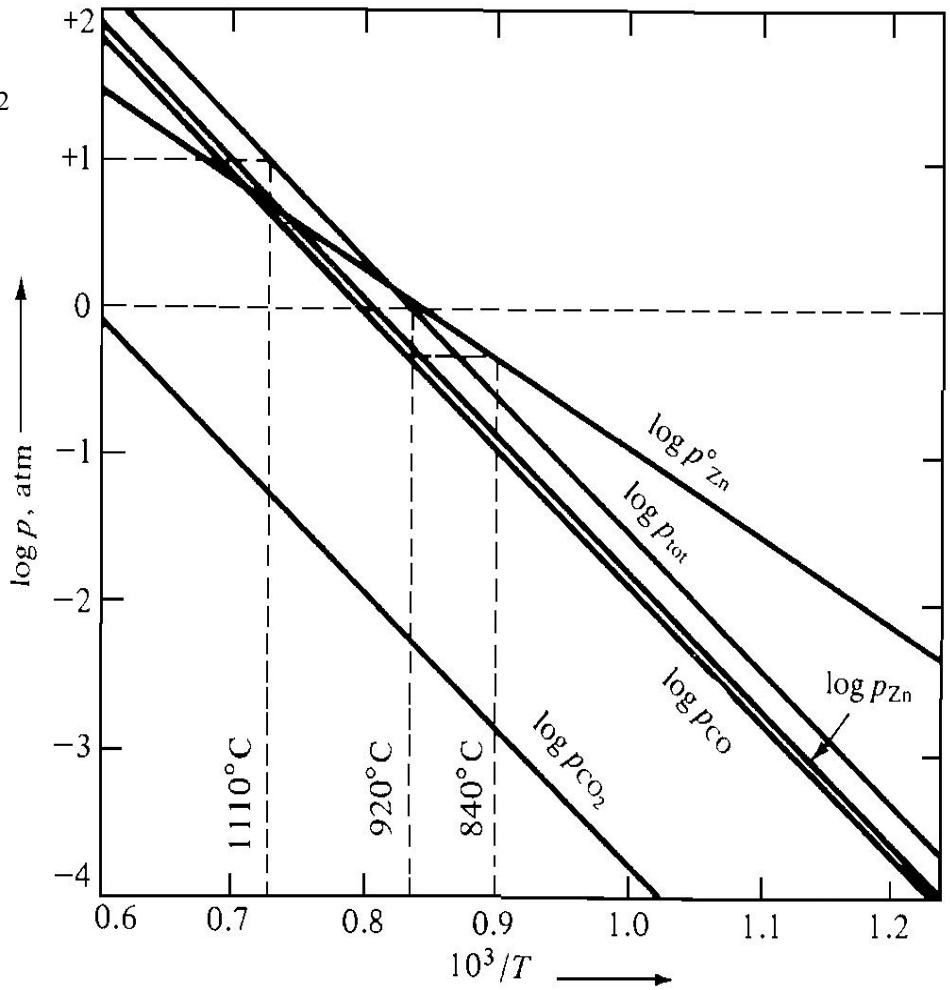
$$ZnO + CO \rightarrow Zn_v + CO_2$$

$$K_1 = \frac{\left(p_{CO} + 2p_{CO_2}\right)p_{CO_2}}{p_{CO}} \cong p_{CO_2}$$

$$C + CO_2 \rightarrow CO$$

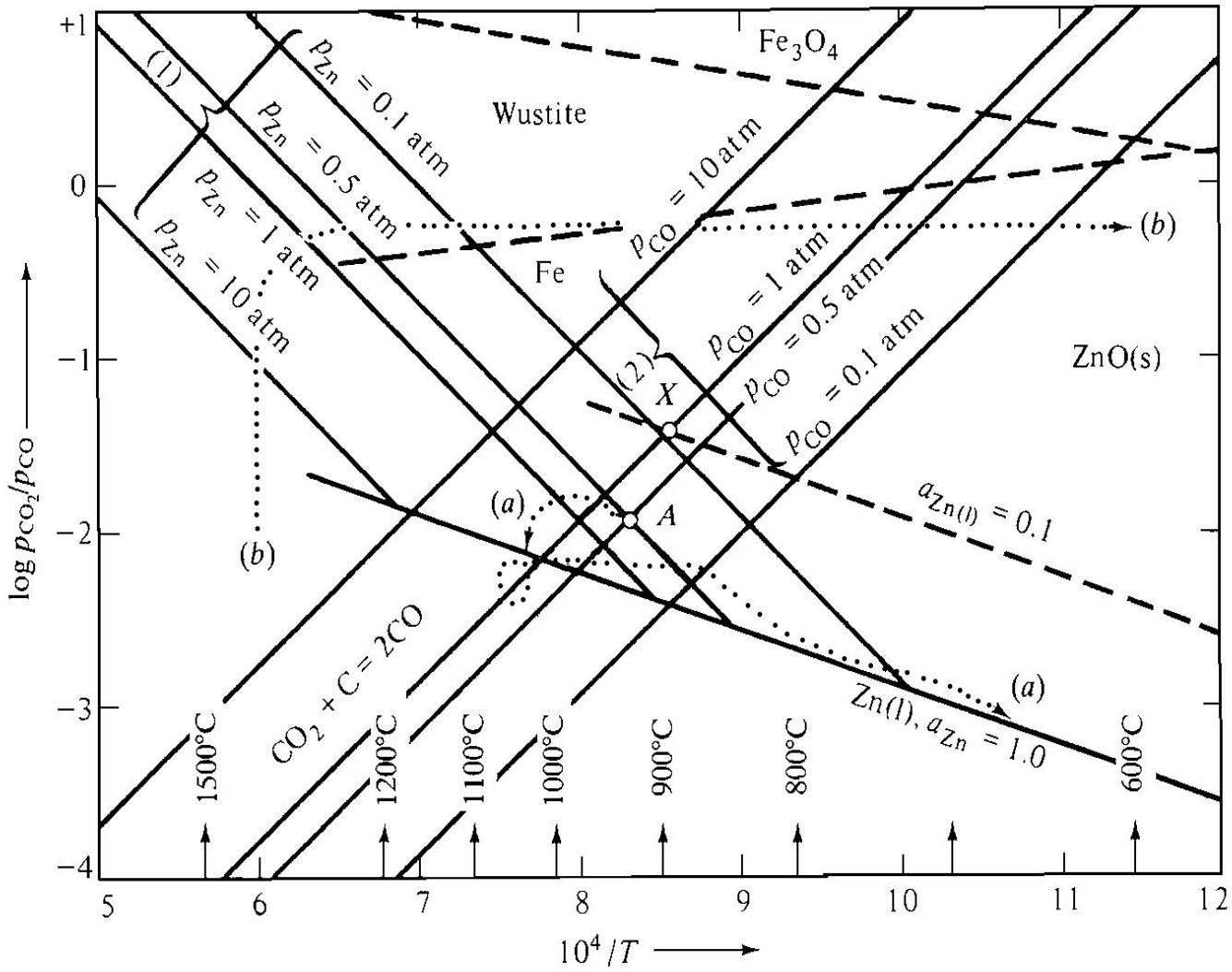
$$K_2 = \frac{\left(p_{CO}\right)^2}{p_{CO_2}} \cong \frac{\left(p_{CO}\right)^2}{K_1}$$

$$p_{CO} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$



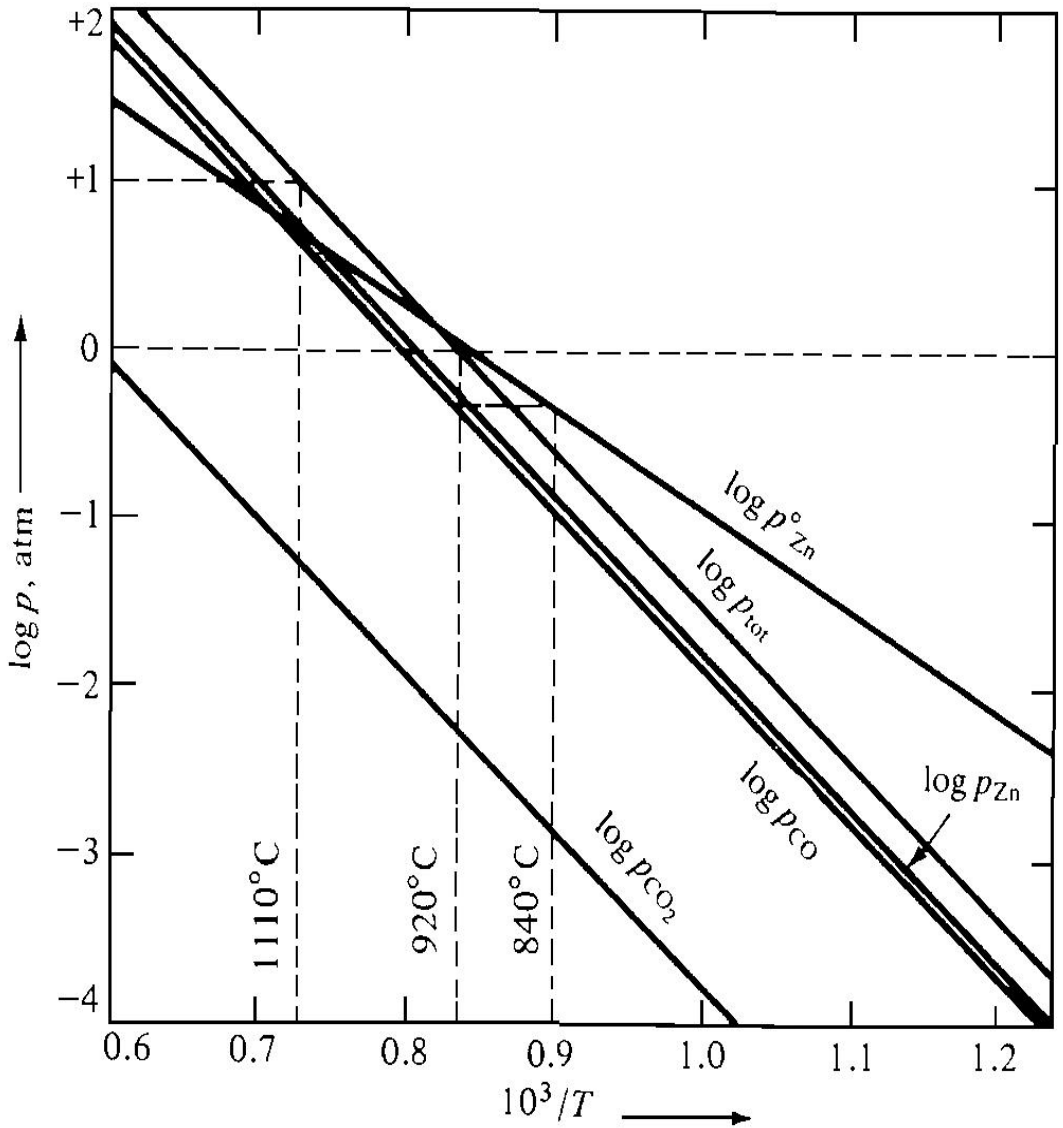
Latão

Liga cobre-zinco, produzida antes do 1º milênio a.C.



Exercício

Se uma retorta opera a pressão de 0,01 atm e temperatura de 750ºC ocorre a redução pelo carbono do óxido de zinco?



Resposta

750ºC = 1023K

$10^3/1023 = 1$

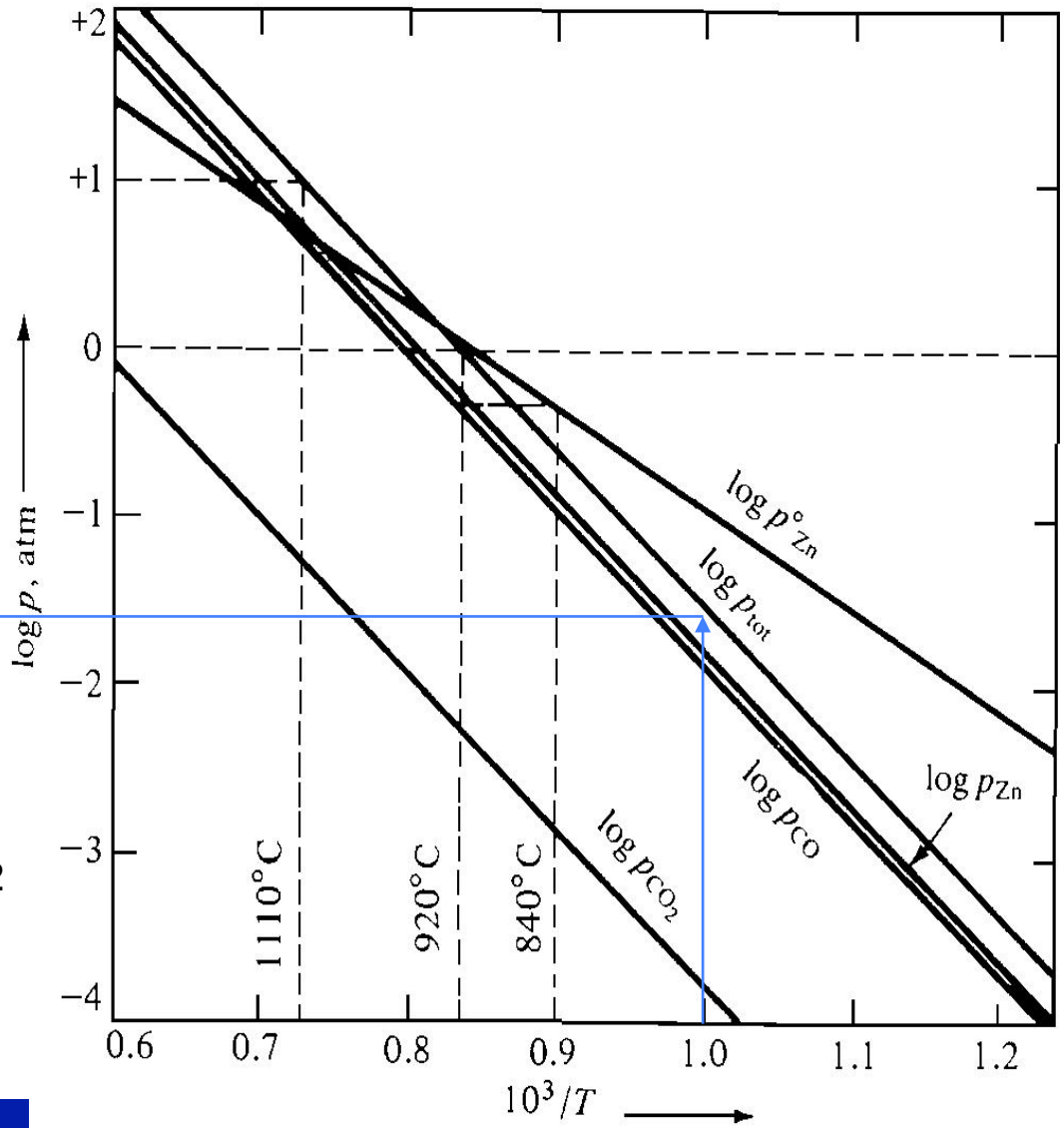
$p_{eq}=4.10^{-2}$ atm

$p_{sistema} = 10^{-2}$ atm

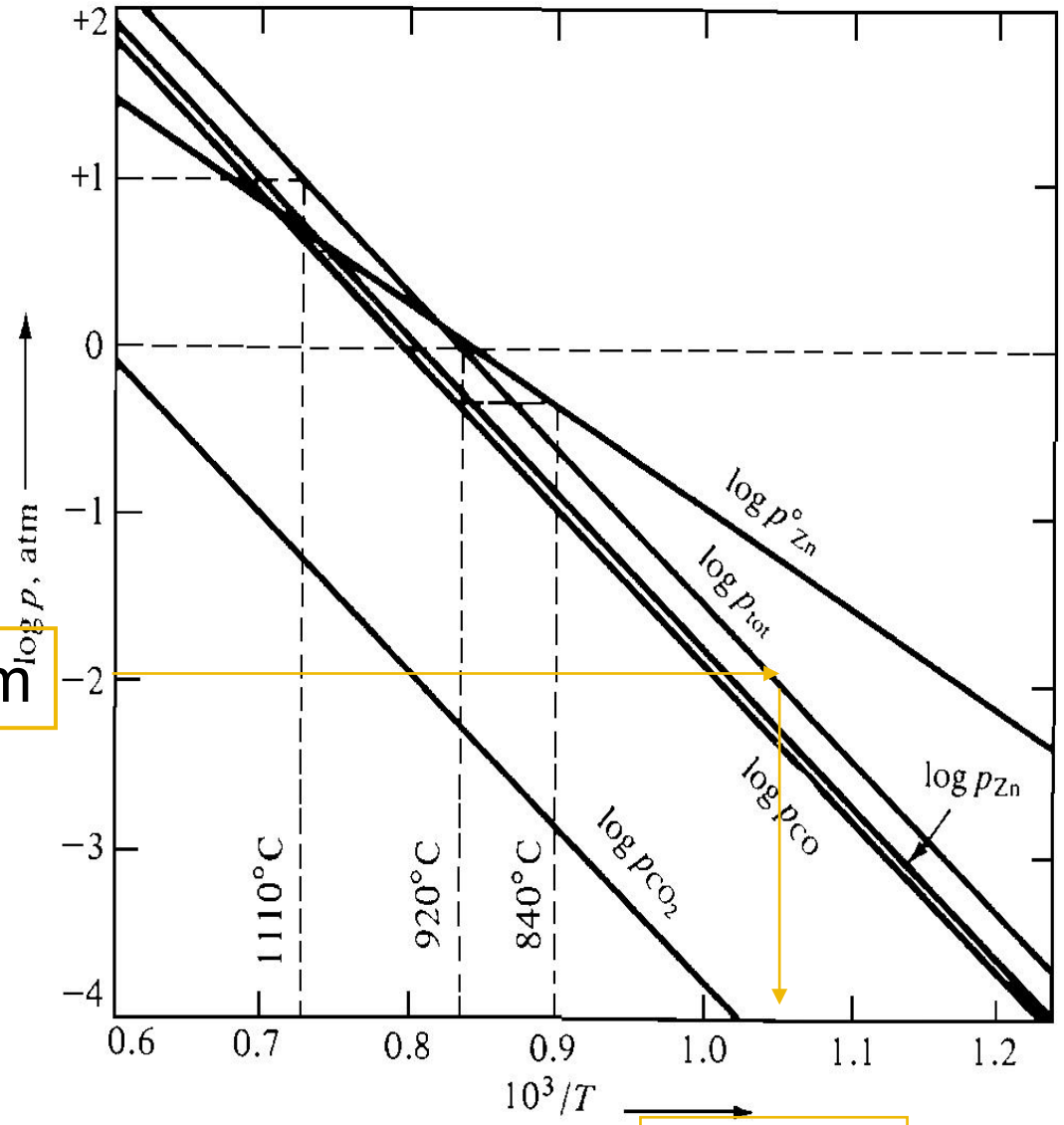
$ZnO + CO = Zn_v + CO_2$

$p_{sist}<p_{eq}$

A redução ocorre!!!



Outra maneira de resolver



$P_{sist} = 10^{-2}$ atm

$T_{sist} > T_{eq}$

A redução ocorre!!!

Reoxidação

No resfriamento pode ocorrer a reversão das reações:

$$ZnO + CO = Zn_v + CO_2 \qquad (1)$$

$$\boxed{C + CO_2 = CO} \qquad (2)$$

Reversão com formação de C é muito lenta!

$$\boxed{Zn_v + CO_2 = ZnO + CO}$$ Reação rápida !

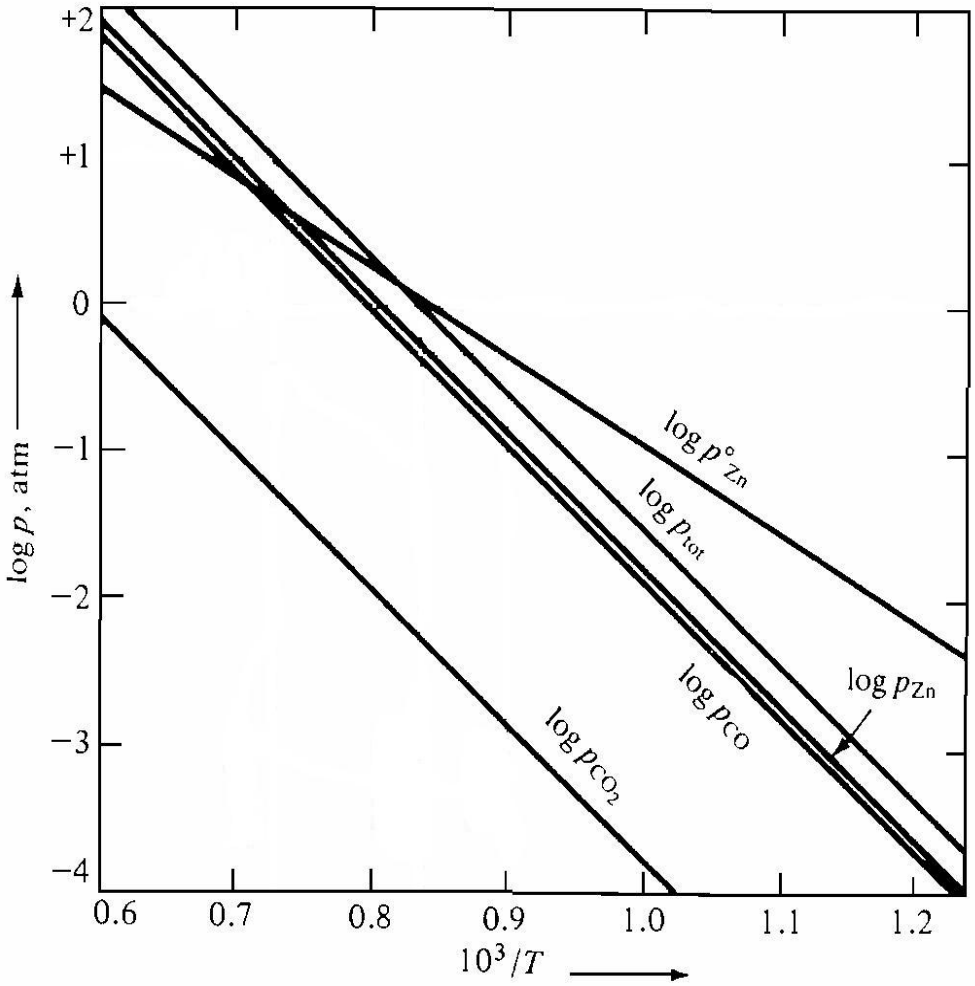
Formação de ZnO – núcleo para condensação de Zn
Zn com película de ZnO = “Blue Powder”
Quanto maior a concentração de CO_2 na atmosfera, maior a perda de Zn no resfriamento

Exercício

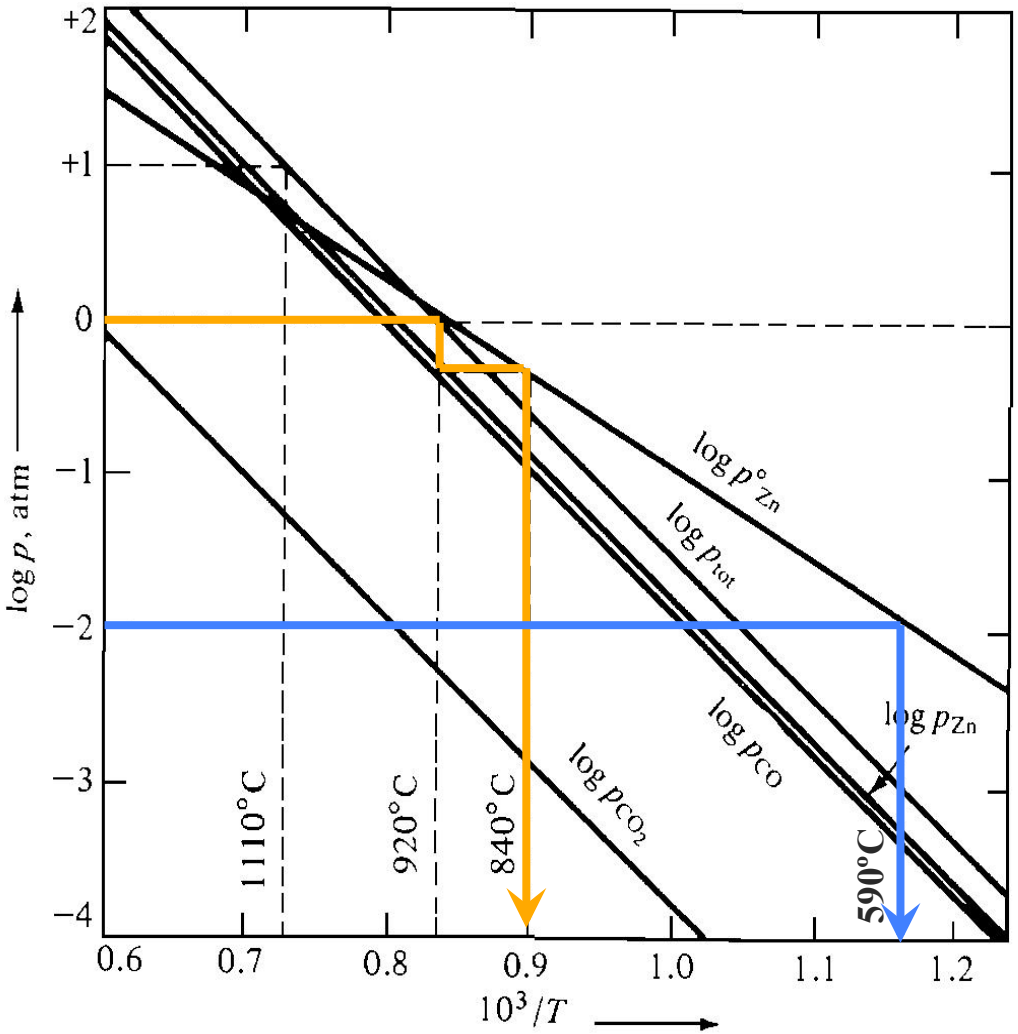
O gás de uma retorta de redução carbotérmica de ZnO contém 50,3%Zn, 49%CO e e 0,7%CO_2.

a) Calcule a porcentagem de Zn que irá reoxidar pela reação com o CO_2.

b) Encontre a temperatura de inicio da condensação, assim como a temperatura quando a condensação está 99% completa. Assumindo que a pressão total é 1atm e que a reoxidação se completou antes do inicio da condensação.



Exercício


+2
+1
0
−1
−2
−3
−4
log p, atm
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
10³/T
1110°C
920°C
840°C
590°C
log p°Zn
log pTot
log pCO
log pCO2
log pZn

Exercício

A reação de redução do Zn no processo de retortas horizontais ou verticais pode ser representada por:

$$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \longrightarrow Zn_{(g)} + CO_{(g)}$$

Os produtos da reação entram no condensador a 950ºC e saem a 450ºC. Assumindo que a condensação aconteça em equilíbrio, estime a eficiência da recuperação de Zn no condensador.

Considere que a pressão parcial de equilíbrio do Zn(g) em relação ao Zn(l) puro é dada pela seguinte relação:

$$\log P_{mmHg} = -\frac{6670}{T} + 12 - 1{,}126 \log T$$

Resposta

A pressão parcial de equilíbrio do $Zn_{(g)}$ em relação ao $Zn_{(l)}$ puro é dada pela seguinte relação:

$$\log P_{mmHg} = -\frac{6670}{T} + 12 - 1{,}126 \log T$$

A 450ºC, p_{Zn} = 0,36mmHg.

Cálculo da perda de Zn

$$\frac{0{,}36}{760} = 4{,}74 \times 10^{-4}$$

Cálculo da eficiência do condensador (η)

η = 100 – perda (%)

η = 99,95%

Processos de produção de zinco primário

Principais Minerais de Zinco

Esfalerita ou Blenda	ZnS
Zincita	ZnO
Willenita	$ZnSiO_4$
Hidrozincita	$2ZnCO_3.3Zn(OH)_3$
Calamina ou Hemimorfita	$2ZnO.SiO_2.H_2O$
Wurtzita	$(Zn,Fe)S$
Smithzonita	$ZnCO_3$
Franklinita	$(Zn,Mn,Fe).(Fe,Mn)_2.O_4$

Principais Minerais de Zinco

Zincita natural

Esfalerita

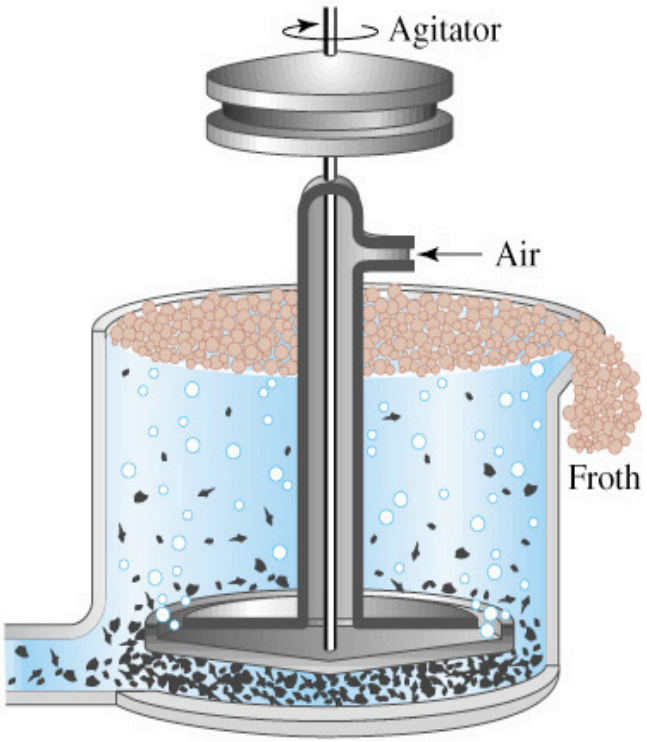
Esfalerita

Hemimorfita

Zincita artificial

- Os minerais de zinco sulfetados apresentam em média teores de metal entre 2 e 12%
- O principal mineral é a blenda, que geralmente está associada aos sulfetos de chumbo e cobre (menos freqüente)
- No caso do Brasil os minerais silicatados são importantes

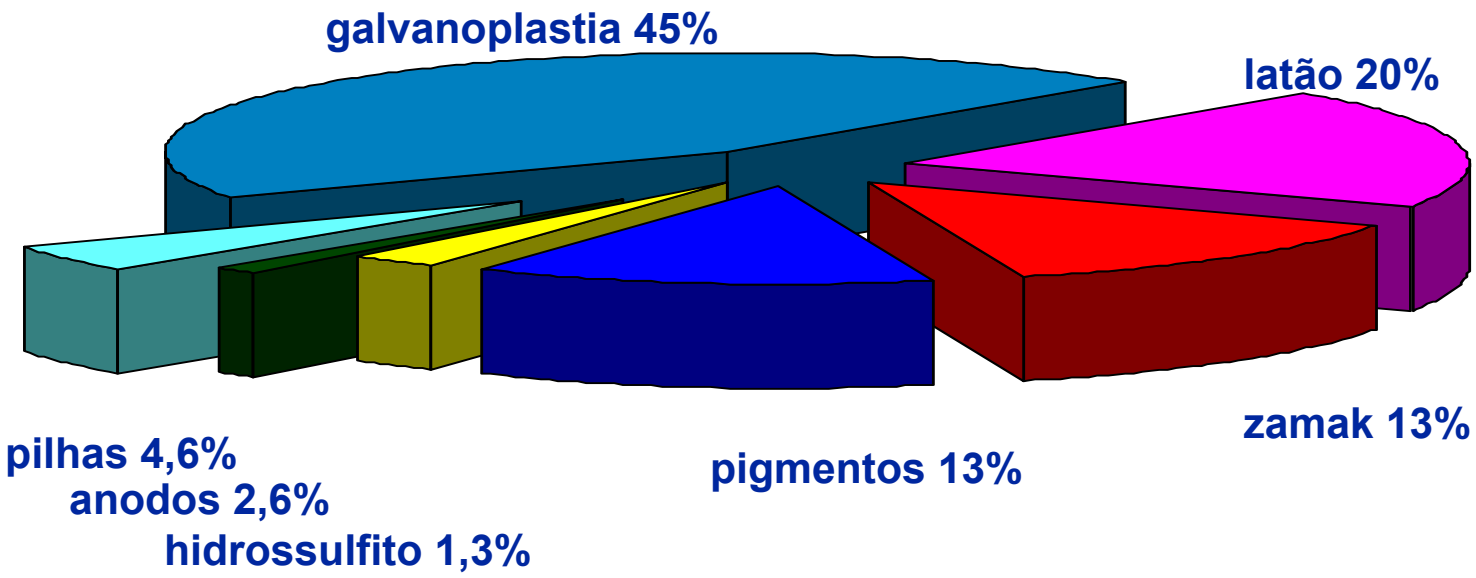
Flotação



(a)

(b)

Perfil do Consumo Nacional



Processos de Produção de Zinco Primário

Pirometalúrgicos:

Retortas horizontais

Retortas verticais

Eletrotérmico

Imperial Smelting

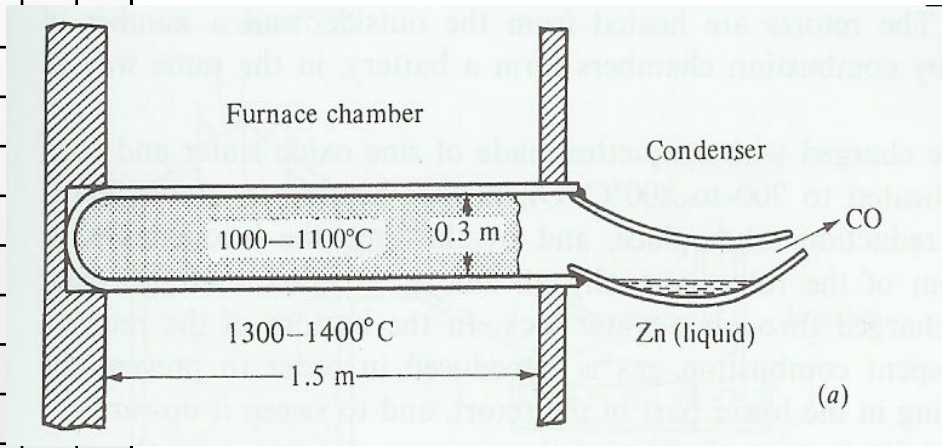
Processos de Produção de Zinco Primário

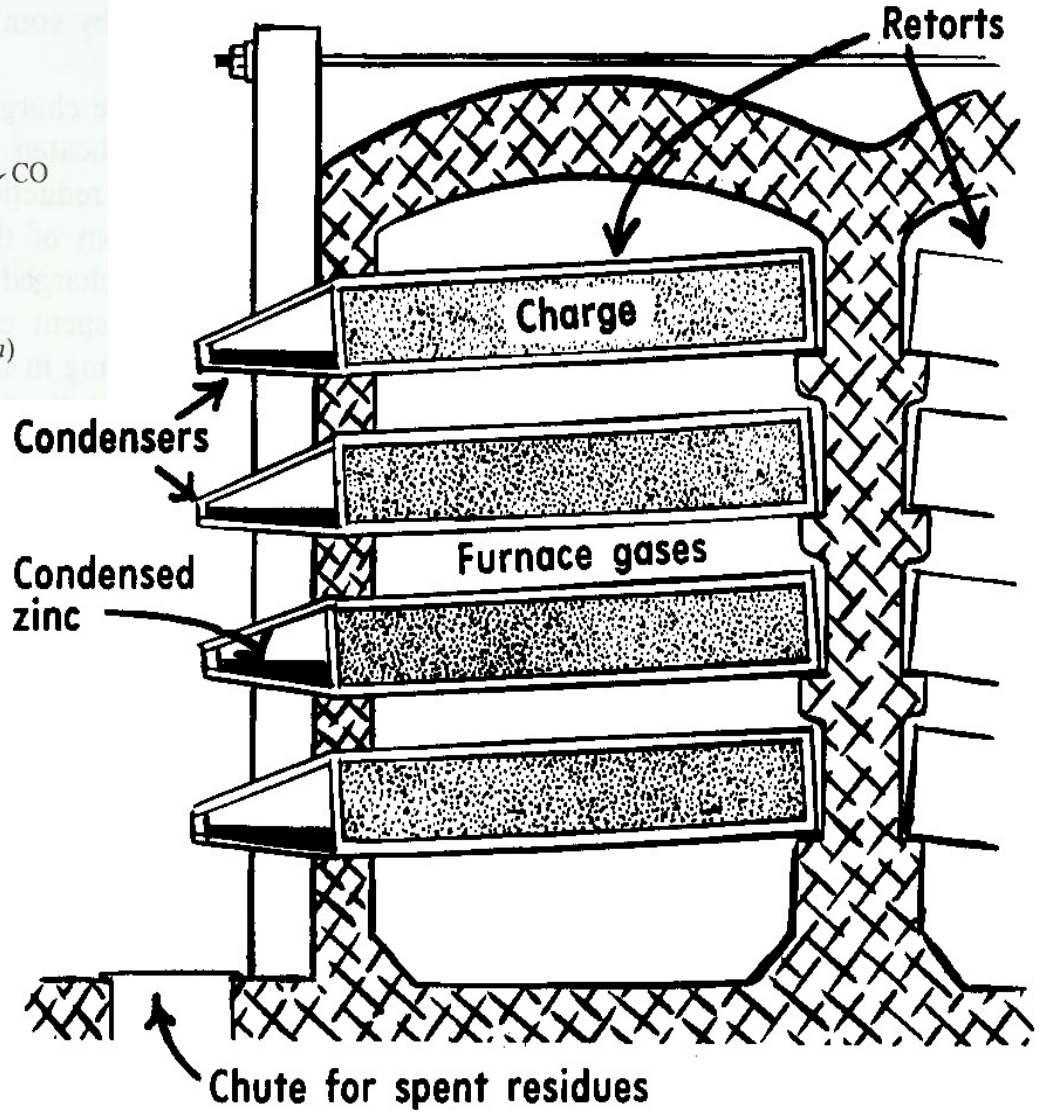
Hidrometalúrgicos

- Minerais sulfetados
  variantes simples
  variantes duplas

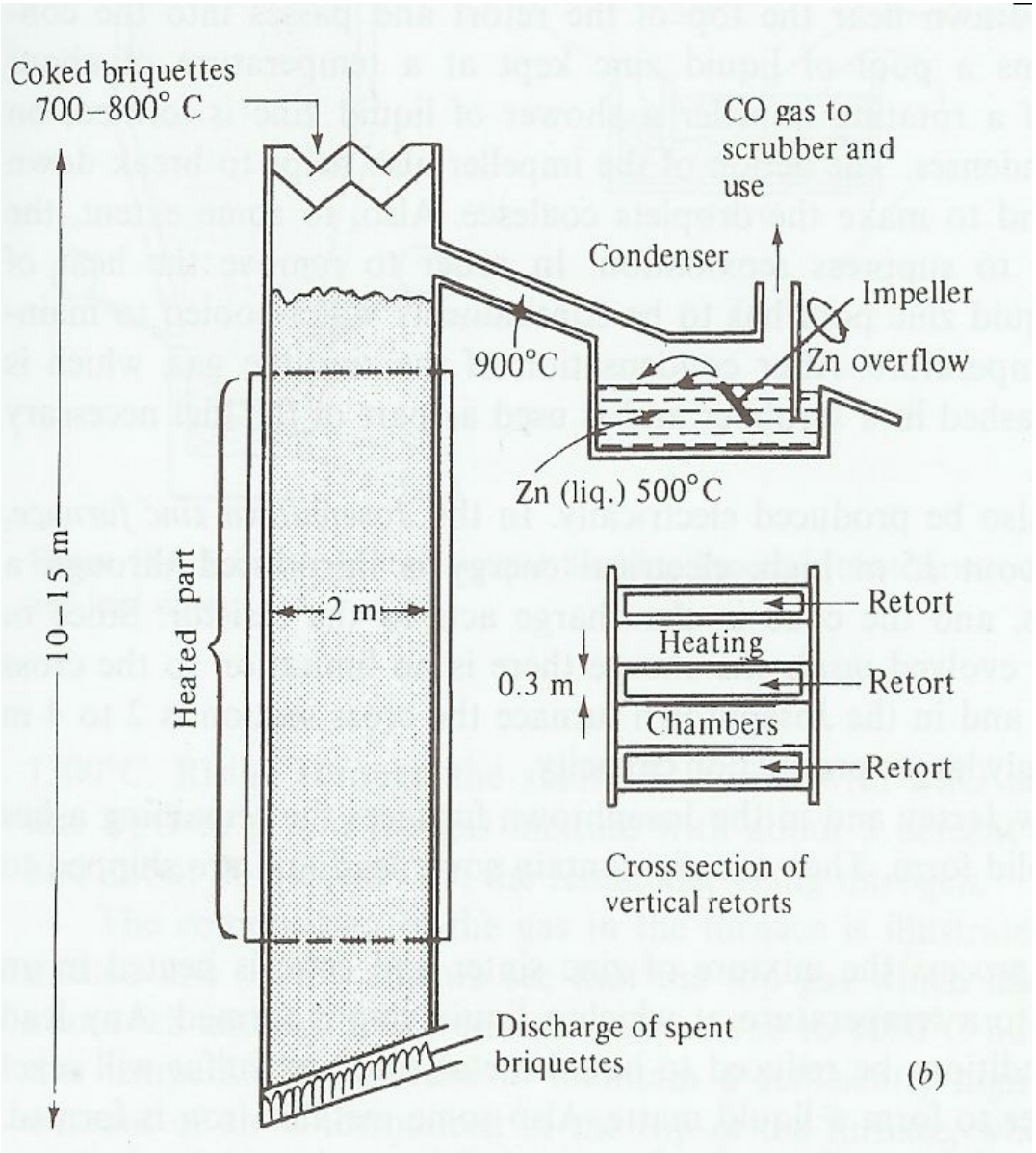
- Minerais silicatados
  Ingá-Radino
  PSP
  EZ

Retortas Horizontais

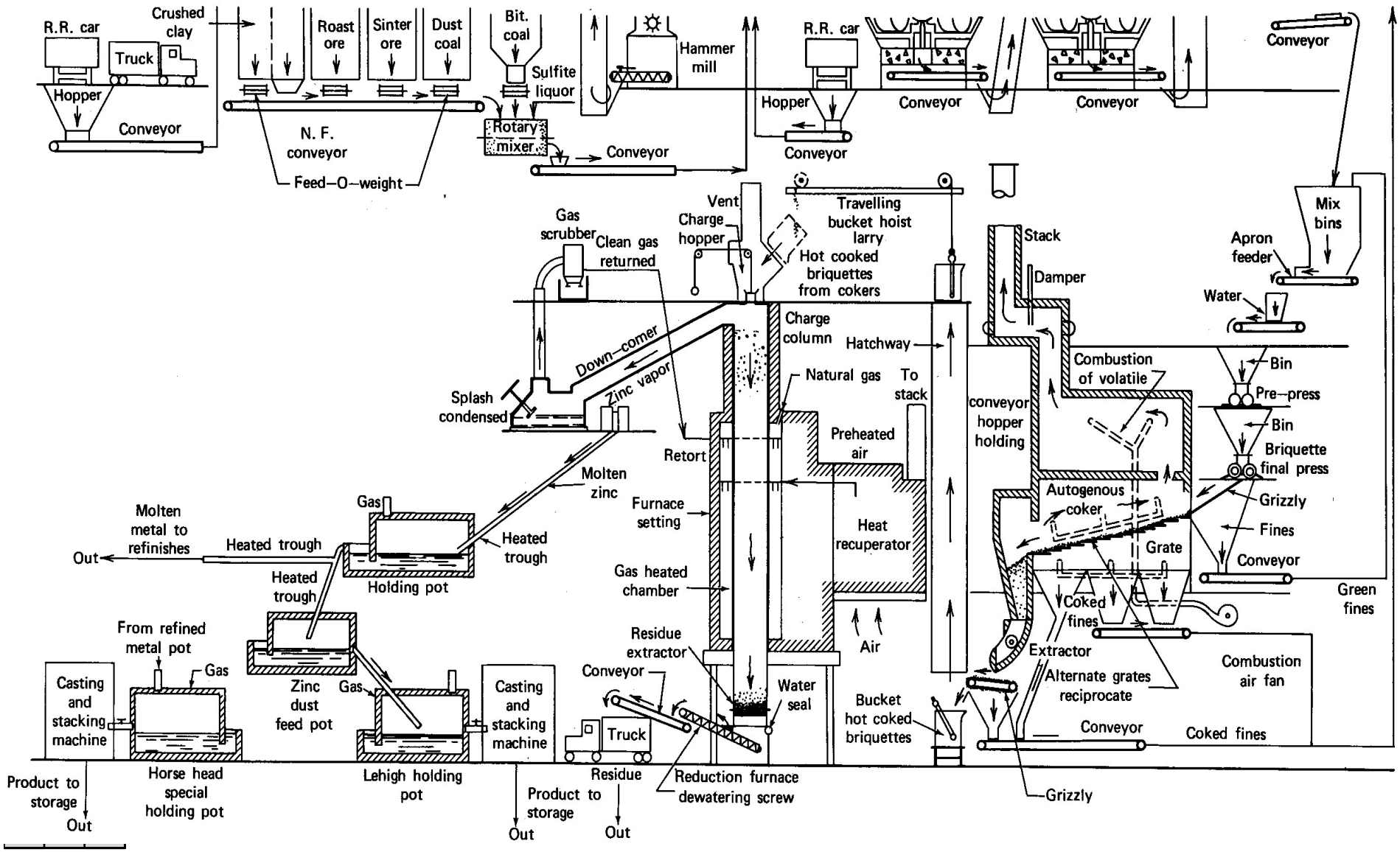




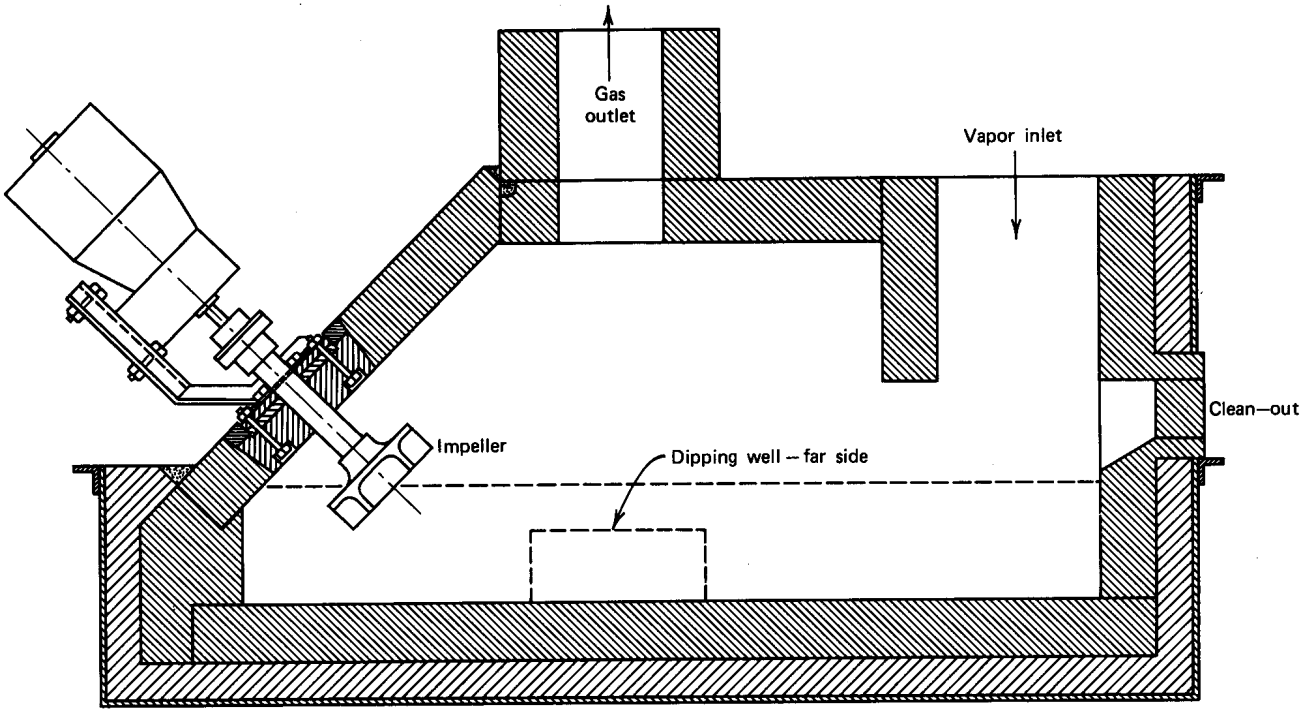
Retortas Verticais



Retortas Verticais



Retortas Verticais



Retortas Verticais

Desenvolvido pela New Jersey Zinc Co.

Forno: Operação contínua

Dimensões: *10-15m altura*

2m comprimento

0,3m espessura

Retortas Verticais

Paredes: carboneto de silício

Vida útil: 2-3 anos

Carga: 1350 kg de briquetes queimados

27 minutos

Produção: 10t Zn/dia

Retortas Verticais

Briquetes: cerca de 0,5 kg

60% conc. Zn

25% carvão betuminoso

8-10% aglomerante (argila)

1% licor de sulfito de sódio

Podem ser usados finos de carvão de antracito até 5%

375 Nm^3/ t Zn – gás natural

Processo Eletrotérmico

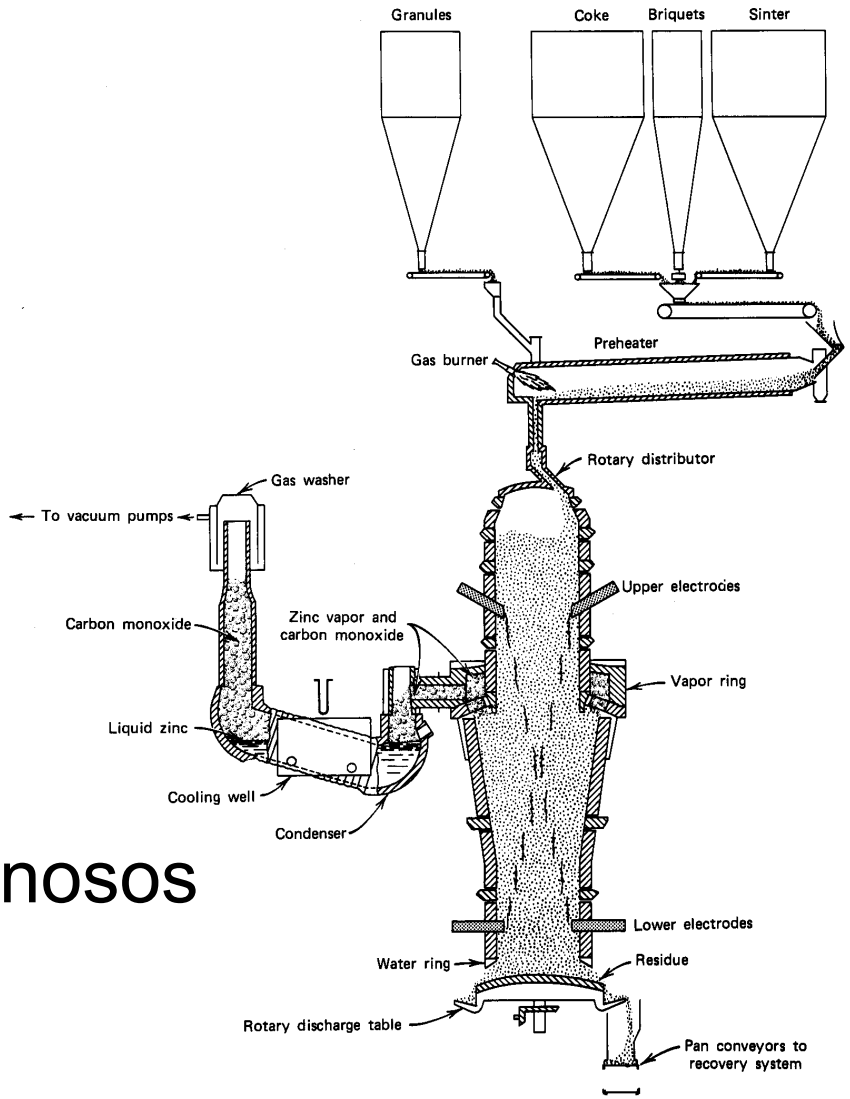
Forno: 10.000kW

200-230V

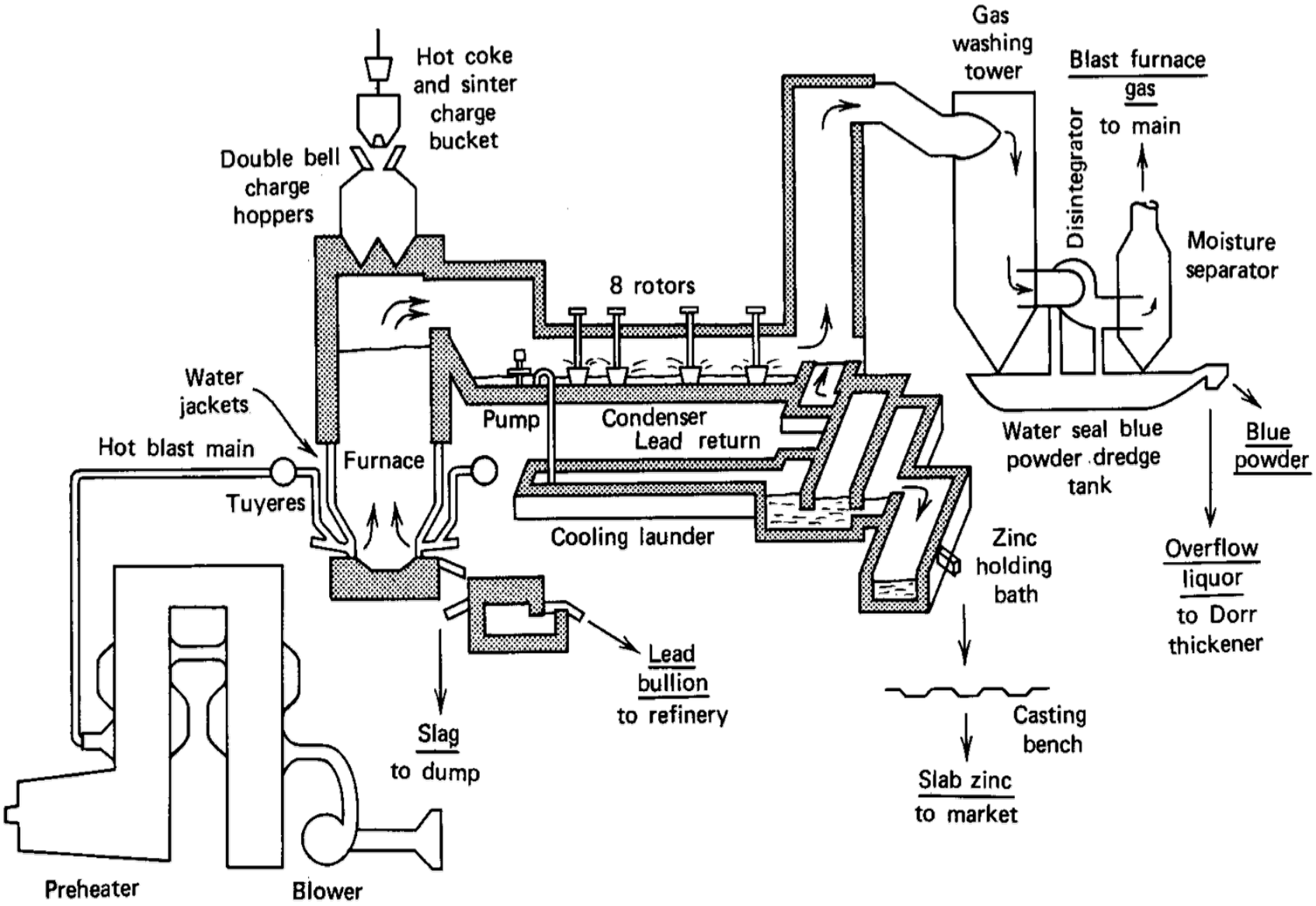
14m altura

2,5m diâmetro

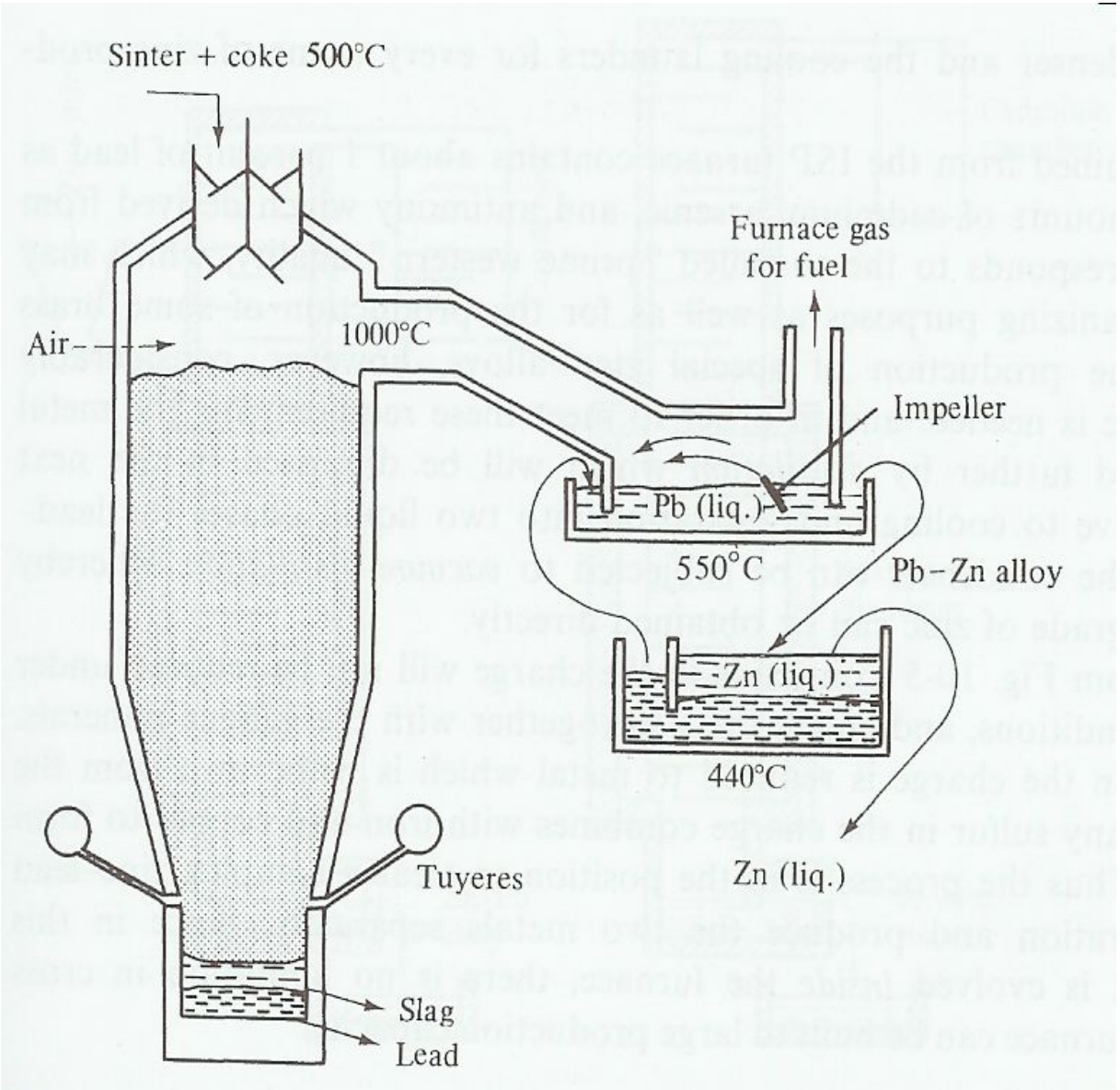
Tijolos silico-aluminosos



Processo Imperial Smelting

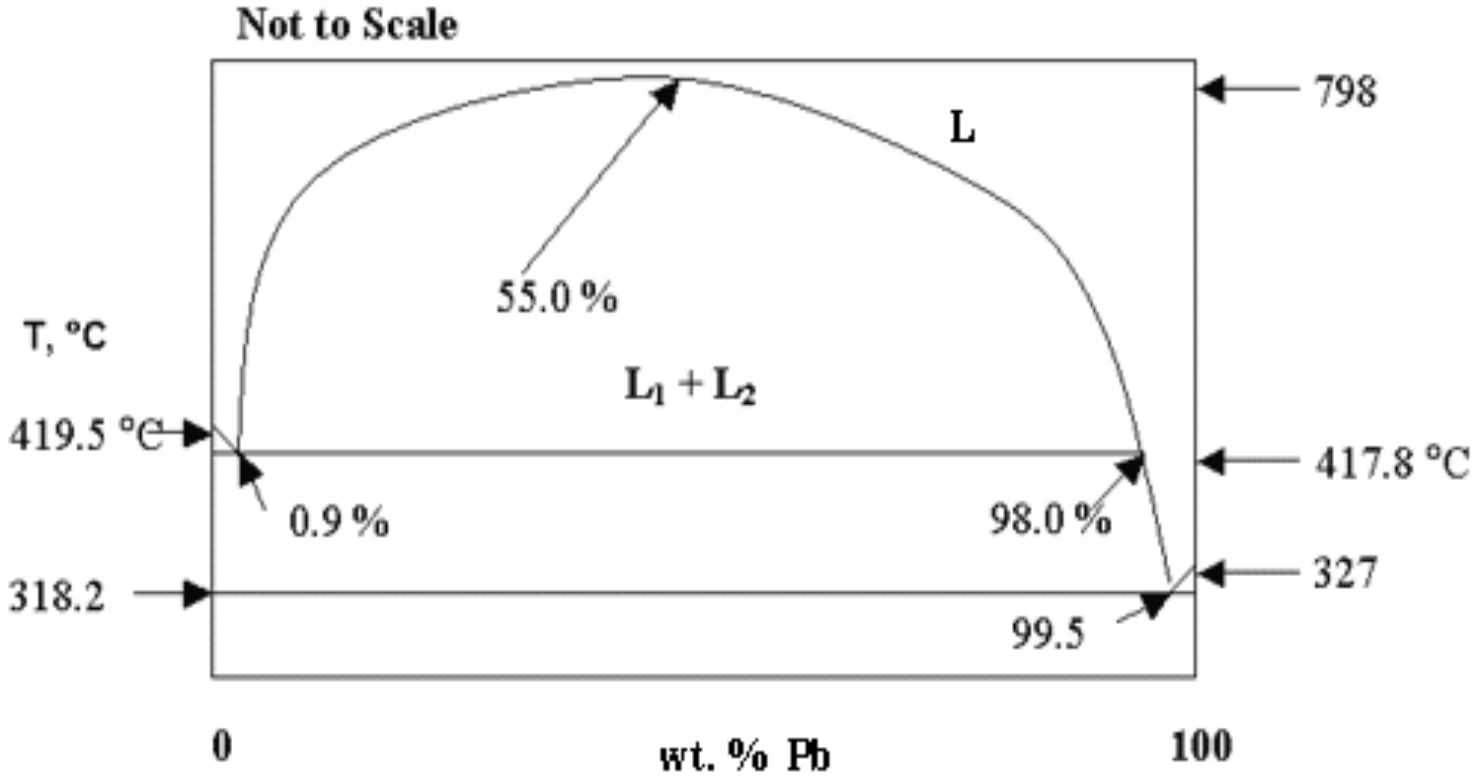


Processo Imperial Smelting



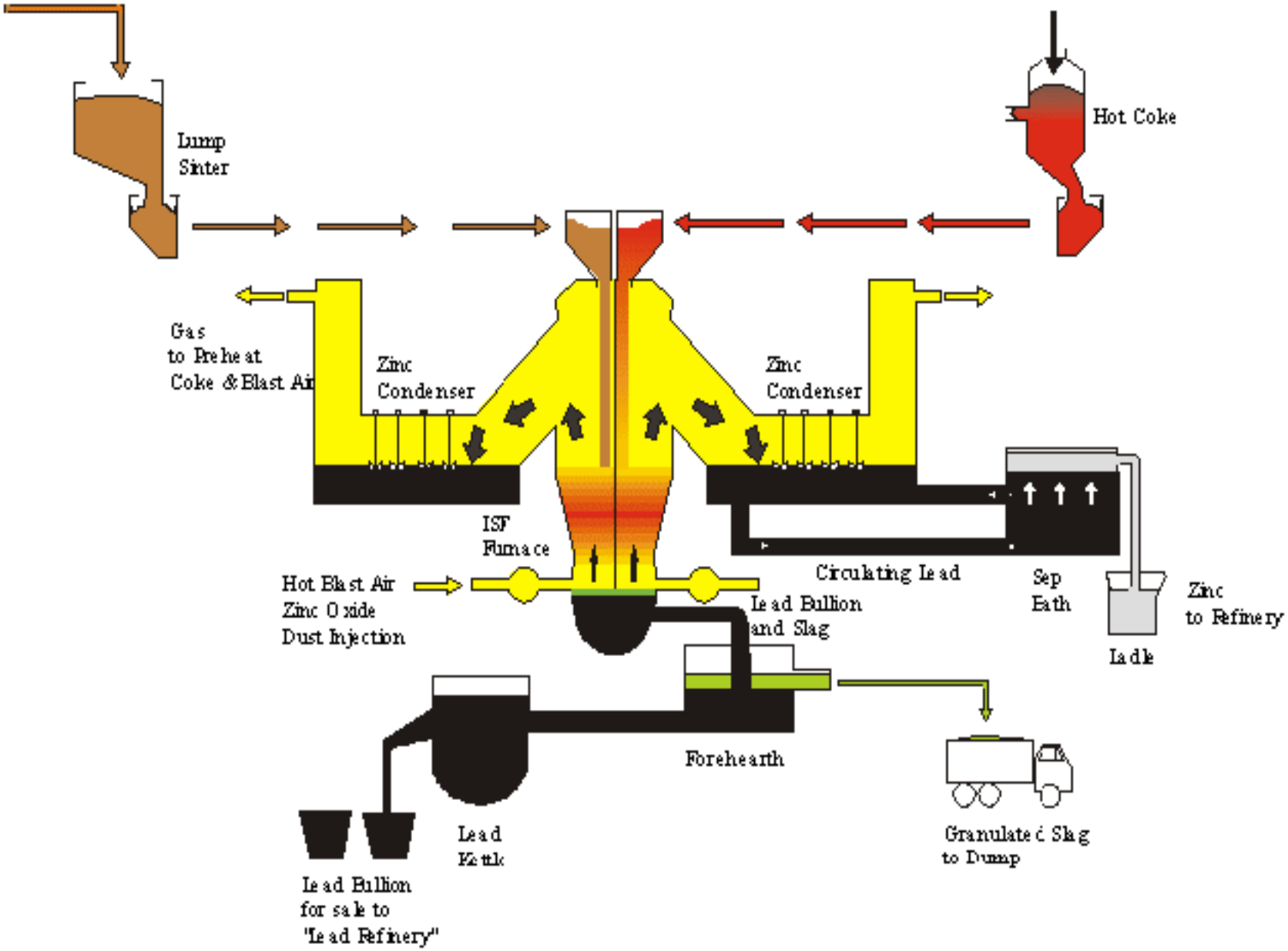
Processo Imperial Smelting

Diagrama Pb-Zn



400 t de Pb circulando no condensador para cada t de Zn produzido

Processo Imperial Smelting



Processo Imperial Smelting

10-12% produção mundial de Zn

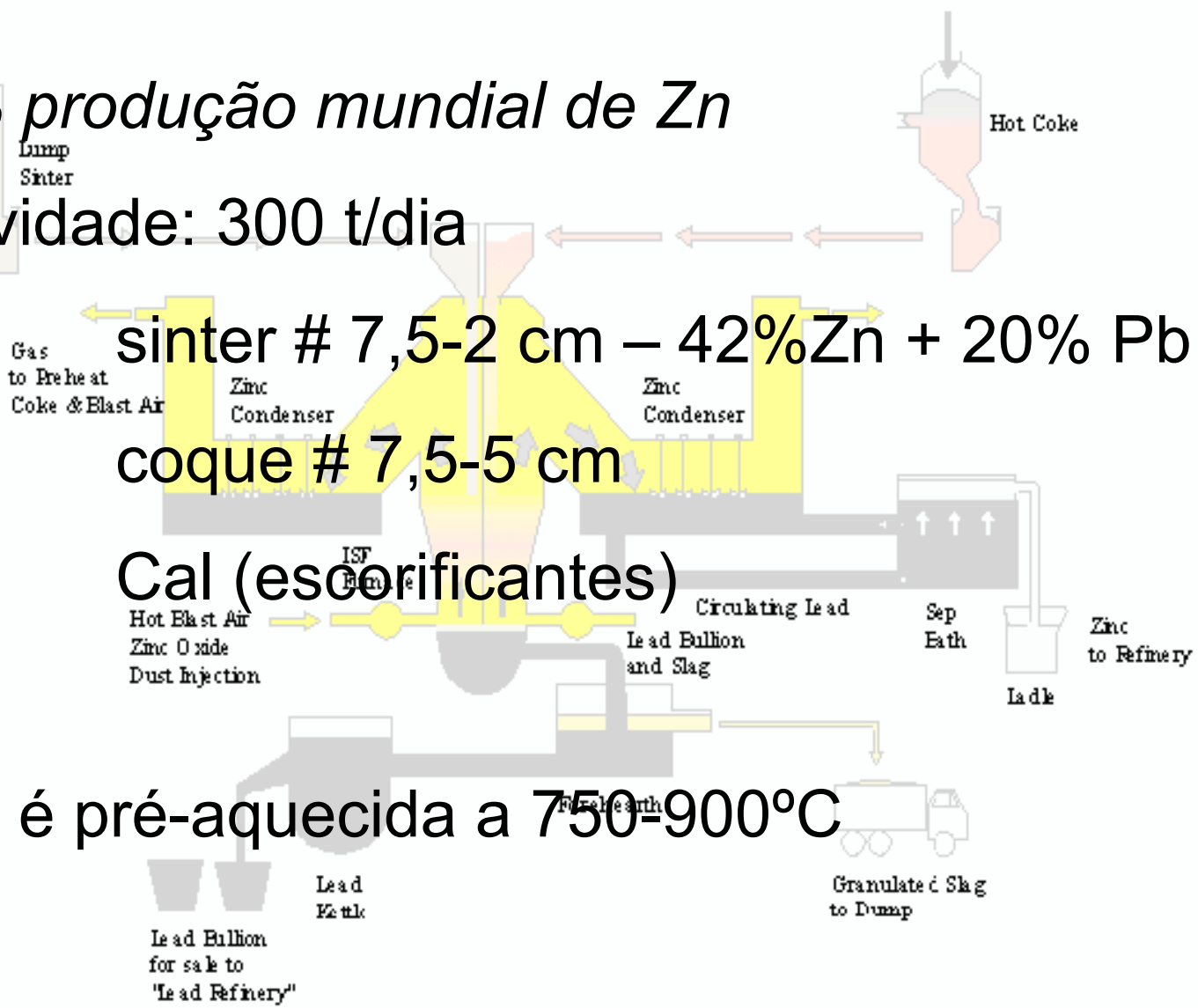
Produtividade: 300 t/dia

Carga: sinter # 7,5-2 cm – 42%Zn + 20% Pb

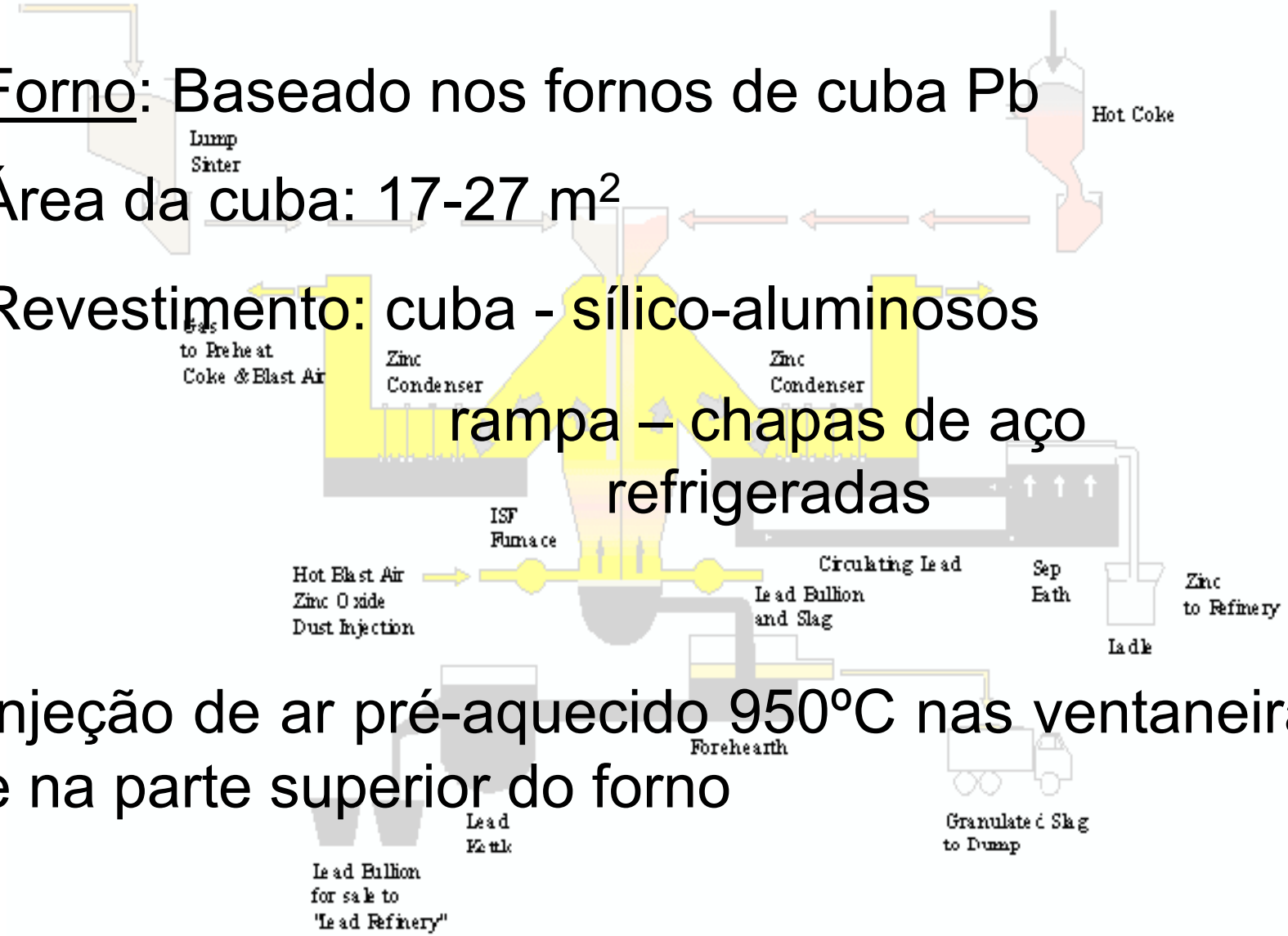
coque # 7,5-5 cm

Cal (escorificantes)

A carga é pré-aquecida a 750-900ºC



Processo Imperial Smelting



<u>Forno</u>: Baseado nos fornos de cuba Pb

Área da cuba: 17-27 m^2

Revestimento: cuba - sílico-aluminosos

rampa – chapas de aço refrigeradas

Injeção de ar pré-aquecido 950ºC nas ventaneiras e na parte superior do forno

Processo Imperial Smelting

Escória formada:

30 - 42% FeO

16 - 21% SiO_2

5 - 10% Al_2O_3

5 - 10% ZnO

0,5 - 1% PbO

1 - 3% S