

ANÁLISE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE CHUMBO SECUNDÁRIO¹

*Nestor Cezar Heck*²
*Gabriel Faé Gomes*³
*Talita Furlaneto Mendes*⁴
*Keiko Wada*⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho vem a ser, a partir da simulação computacional do processo de produção de chumbo por via secundária com a utilização de baterias ácido-chumbo, a verificação da possibilidade de otimização da utilização dos materiais adicionados à matéria-prima, tendo-se como foco a análise do resíduo sobrenadante ao banho (escória) gerado no processo. Observou-se uma mesma tendência de comportamento entre os pontos simulados e os experimentais, embora os resultados experimentais estivessem sempre um pouco abaixo dos simulados. Verificou-se também que a adição de ferro, formador de escória, pode ser minimizada para gerar menor quantidade de resíduo.

Palavras-chave: Chumbo; Metalurgia extrativa; Não-ferrosos.

COMPUTACIONAL THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE INDUSTRIAL SECONDARY LEAD PRODUCTION

Abstract

The aim of this paper is, using a computer simulation of secondary lead production from lead-acid battery scrap recycling, to verify the possibility for optimization of the materials added during the industrial process, in order to bring about a reduction in the lead content, by focusing on the residue over the melt (slag) generated during the process. The same tendency in behavior was also observed in both the simulated and industrial processes, although the ratios of the latter were always lower than those of the former. It was demonstrated that the addition of iron, the material which forms the slag, can be reduced in order to generate less waste.

Keywords: Lead; Extractive metallurgy; Non-ferrous metals.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Dr.-Ing., professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

³ *MSc., Eng. Químico, Sulina de Metais S.A. (Cachoeirinha-RS)*

⁴ *Dra., professora; Depto. de Eng. Química, UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

⁵ *Dra., professora; Depto. de Eng. Química, UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

1 INTRODUÇÃO

A produção de chumbo secundário, a partir de resíduos de baterias, gera uma grande quantidade de material sobrenadante ao banho, *escória*, durante a 'etapa de fundição', quando o chumbo é recuperado na forma metálica. Ela é formada pelas impurezas presentes na matéria-prima e por outros materiais adicionados para a promoção das reações necessárias ao processo e é contaminada por Pb. Um valor preciso da quantidade de escória gerada não está disponível, mas uma estimativa⁽¹⁾ indica que a produção mundial, proveniente tanto da metalurgia *primária* (produção de chumbo a partir do seu minério) quanto da *secundária* (produção a partir da reciclagem de outros materiais) é de aproximadamente 3×10^6 de toneladas por ano.

A bateria ácido-chumbo descarregada é a principal matéria-prima para a indústria de chumbo secundário. Quando chega ao final do seu ciclo de vida, esse tipo de bateria se torna um resíduo perigoso e deve ser reciclado. A primeira etapa da reciclagem consiste na trituração e separação dos seus diferentes componentes. Dessa etapa são obtidas três tipos de matérias-primas para o processo de reciclagem do chumbo:

- (i) *Pasta descarregada*: massa ativa da bateria, contendo, como principal composto, o sulfato de chumbo – muito embora também haja, óxidos de chumbo na pasta;
- (ii) *Grade e conectores triturados*: material constituído principalmente pelo chumbo metálico da bateria;
- (iii) *Separadores*: material constituído por polietileno, borracha, papel ou madeira, (isolantes elétricos entre as placas positivas e negativas da bateria). Esse material é combustível e contribui na geração de energia (calor latente) durante o processo.

A pasta descarregada, a grade e conectores triturados, os separadores, juntamente com o material particulado, coletado no sistema de despoeiramento dos gases do forno, seguem para a etapa seguinte da recuperação do chumbo, a *redução* em um forno rotativo. Como redutor da matéria-prima, que se encontra principalmente sob as formas de $PbSO_4$, PbO_2 e PbO , normalmente utiliza-se carbono sólido (coque).

Além da matéria-prima, alguns insumos também são adicionados ao processo. A escória age principalmente como uma coletora do enxofre da matéria-prima, fixando-o na forma de sulfeto de ferro, FeS (além de servir como uma receptora das outras impurezas), por isso é o ferro o material adicionado que mais contribui para a formação da escória. O material mais comumente utilizado como fundente (com a função de abaixar o ponto de fusão e diminuir a viscosidade da escória) é o carbonato de sódio, Na_2CO_3 . Este insumo – ao lado do coque – tem um peso proporcionalmente muito elevado no custo de uma carga.

A combustão de gás natural, ou óleo combustível, é utilizada para o fornecimento da maior parte do calor necessário ao processo.

Queneau e col.⁽²⁾ estudaram a redução dos compostos de chumbo com fundentes em diferentes proporções e analisaram a distribuição dos diversos produtos obtidos. Para eles, a reação abaixo descreve a formação do chumbo metálico a partir do $PbSO_4$:



Já para O'Connell e col.⁽³⁾ a redução ocorre com uma reação inicial entre o $PbSO_4$ e o carbono:



Posteriormente, o ferro reduz o Pb, atuando como coletor do enxofre, segundo:



Comparando-se as reações propostas por Queneau e O'Connell, nota-se que o carbonato de sódio não participa das reações (2) e (3). Neste caso, ele é entendido apenas como um material que confere maior fluidez à escória (fundente) – diferentemente do comportamento proposto na reação (1). Além disso, vê-se que a razão molar Fe:S na carga, para o primeiro mecanismo, é de 0,5:1, enquanto que, para o segundo, a razão muda para 1:1.

2 METODOLOGIA

A simulação do processo de redução foi realizada através do aplicativo FactSage⁽⁴⁾ versão 5.3.1., desenvolvido pelos grupos Fact (CRCT - Centre de Recherche en Calcul Thermochimique, Canadá) e ChemSage (GTT - Technologies GmbH, R.F. da Alemanha), em plataforma Windows.

Para a simulação do processo, foi utilizado o módulo 'equilíbrio', que se baseia na minimização da energia livre de Gibbs com a restrição da manutenção da matéria existente no sistema. Não existe a necessidade de se descrever o processo por meio de reações estequiométricas, apenas se deve escolher fases 'candidatas' a participarem do estado de equilíbrio. Uma vez especificadas as fases disponíveis, o aplicativo determina quais são, e em que quantidade elas estão presentes no estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. A resposta inclui, também, a concentração dos constituintes nas fases do tipo solução (mistura).

Banco de Dados

Os bancos de dados disponibilizados para o cálculo do equilíbrio termodinâmico se dividem em 'compostos' e 'soluções'. O banco de dados utilizado para os compostos foi o *FactSage 5.0 Compound Database* de março de 2001, com 4429 compostos e íons disponíveis. O banco de dados utilizado para as soluções foi o *FactSage 5.0 Solution Database*, da mesma data.

Tabela 1. Fases formadas durante a simulação da operação do forno rotativo

| Fase | Denominação | Constituintes |
|------------------|-------------|---|
| Gás | 'gas_real' | CO, CO ₂ , H ₂ , Pb, PbO, PbS, SO, SO ₂ |
| FeS (líquido) | FACT-FeS | Fe, FeS, Na ₂ S, FeO |
| Sal (líquido) | FACT-SALT | Na ₂ CO ₃ , NaOH, Na ₂ SO ₄ |
| Espinélio (sol.) | FACT-SPIN | Fe ₃ O ₄ ²⁻ , Fe ₃ O ₄ ¹⁻ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ ¹⁺ , FeO ₄ ⁵⁻ , FeO ₄ ⁶⁻ |
| Monóxido (sol.) | FACT-MeO | FeO, Fe ₂ O ₃ |
| Escória* (líq.) | FACT-SLAGA | FeO, Na ₂ O, FeS, Na ₂ S, Fe(OH) ₃ , NaOH |
| Matte (líquido) | FACT-MATT | Pb, S (30-60% em mol), Na, Fe |
| Pb (líquido) | FACT-PbLQ | Pb, S, Fe, Na |
| - | - | Fe(s2), Fe ₃ C(s), C(s) |

* Trata-se, aqui, de uma fase líquida presente no material sobrenadante ao banho

Fases Participantes do Equilíbrio

Pelo fato de que o número de fases que podem participar do equilíbrio é muito grande; na Tabela 1 foram apresentadas somente as que efetivamente tomaram parte em ao menos um estado de equilíbrio, durante as simulações.

Carga

A simulação da operação do forno rotativo como um reator de um único estágio foi realizada com uma carga do tipo 'PG' – nome que se dá quando ela é composta pela *pasta descarregada* mais a *grade triturada*, na mesma proporção em que elas se encontram em uma bateria ácido-chumbo. Os principais compostos portadores de Pb utilizados nas simulações e a sua massa e podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2. Massa e principais compostos contendo Pb na carga PG

| Composto | Massa [kg] |
|-------------------|------------|
| Pb | 1238 |
| PbSO ₄ | 5831 |
| PbO ₂ | 1016 |
| PbO | 41 |
| PbS | 282 |

A partir desta carga foram realizadas simulações com distintas adições de ferro, carbonato de sódio e carbono sólido.

As quantidades destes reagentes (sob a forma de proporções) utilizadas nas cargas das simulações serão apresentadas a seguir. Para cada condição, também foram realizados experimentos na usina, nos quais foi avaliada a composição da escória gerada. Cada um dos experimentos foi realizado em duplicata e o ponto experimental formou-se a partir da média entre eles.

- *Adição de ferro*

Razão molar Fe:S: 1:1; 1,25:1; 1,45:1 e 1,84:1

- *Adição de carbonato de sódio*

Razão mássica Na₂CO₃/Fe: 0; 0,16 e 0,32

- *Adição de carbono sólido*

Massa C [kg]: 220; 270; 320 e 420

A temperatura das simulações foi mantida sempre constante, em 1200°C – que é a temperatura de operação do forno industrial.

3 RESULTADOS

Efeito da Adição de Ferro

A razão molar Fe:S utilizada na carga PG foi diminuída gradativamente, a partir do valor utilizado no processo industrial, de 1,84:1, até a razão molar teórica descrita por O'Connell e col.,⁽³⁾ de 1:1. A proporção 0,5:1 foi considerada muito difícil de ser executada – em face da experiência industrial – e foi descartada.

A Figura 1 mostra a massa das fases formadas em função da razão Fe:S. Podemos distinguir a fase chumbo 'bruto' – Pb_Líquido – e o material sobrenadante, denominado escória – constituído por diferentes fases: a fase FeS_Líquido – que é um material fundido composto principalmente por FeS e Na₂S –; a fase Espinélio –

que representa a magnetita –; a fase monóxido – que é composta pelos constituintes FeO e Fe₂O₃ –, e a fase Sal_Líquido – que é uma mistura de três constituintes: NaOH, Na₂CO₃ e Na₂SO₄.

Observa-se que ao ser diminuir a massa de ferro adicionada à carga (isto é, a razão molar Fe:S) diminuem também as quantidades de chumbo 'bruto' e de escória produzidas – sendo que a diminuição da massa de escória é algo mais acentuada.

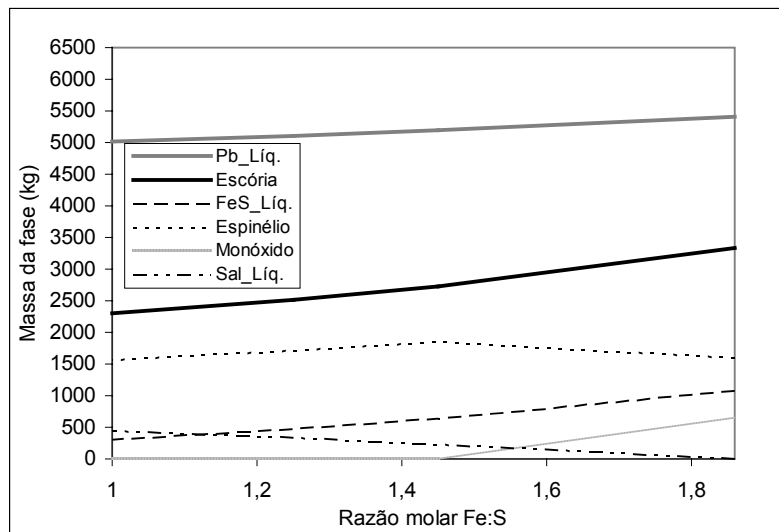


Figura 1. Massa das fases presentes em função da razão molar Fe:S; a escória (material sobrenadante) é a soma de todas, com exceção da fase Pb_Liq.

Segundo a literatura,⁽⁵⁾ a função do ferro é coletar o enxofre presente na matéria-prima e formar FeS pela concomitante redução do chumbo. Além disso, ele ainda assegura que haja uma concentração mínima de FeO na escória, para conferir uma certa fluidez a ela.⁽²⁾ Ao diminuir-se a massa de ferro adicionada, há uma leve diminuição da concentração de enxofre na escória, bem como de ferro – como mostram as Figuras 2a e 2b, onde são apresentados dados experimentais junto com os resultados da simulação.

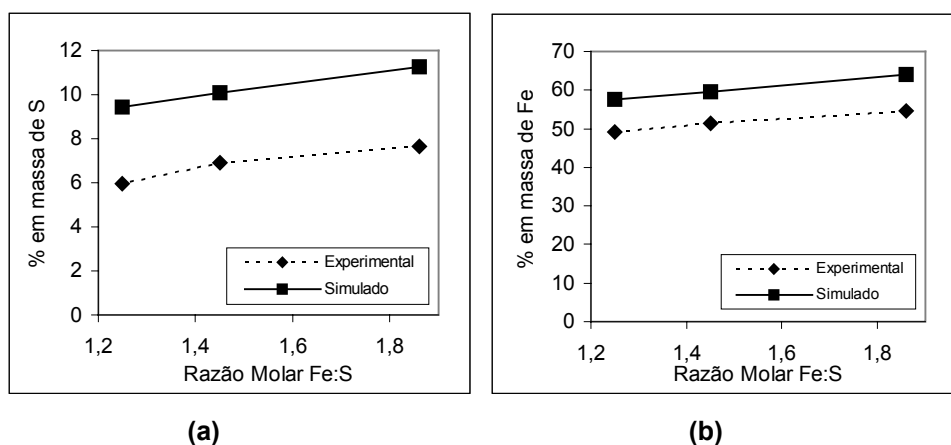


Figura 2. Concentração de S (a) e de Fe (b) na material sobrenadante versus razão molar Fe:S

Efeito da Adição de Carbonato de Sódio

Com o objetivo de se verificar a influência do Na_2CO_3 na operação do forno rotativo, foram feitas simulações com uma carga tipo PG com uma razão molar Fe:S fixa em 1,45:1 – uma vez que nesta proporção a massa de Pb_Líquido formada (em comparação com as outras proporções utilizadas) ainda é considerável e, ao mesmo tempo, esta razão representa o ponto mais baixo de uma reta imaginária, onde variação da massa de escória em função da razão molar Fe:S tem a maior inclinação.

Utilizou-se inicialmente a razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Fe}$ de 0,32 e, após, uma razão de 0,16:1. Por último, o processo foi simulado sem a adição de Na_2CO_3 (posteriormente, com o objetivo de completar o diagrama, algumas proporções intermediárias foram utilizadas). As fases que tomam parte do equilíbrio e sua evolução são mostradas na Figura 3.

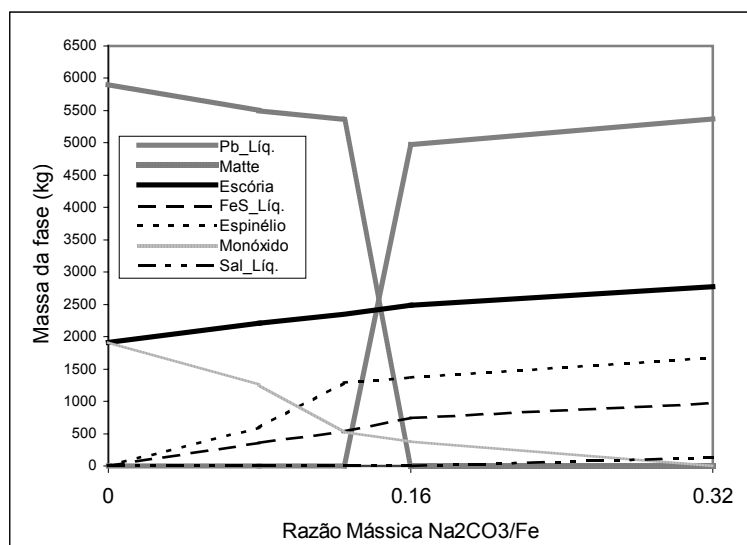


Figura 3. Massa das fases em função da razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$; razão Fe:S de 1,45:1; a escória é o material sobrenadante ao banho de chumbo

Como pode ser visto na Figura 3, sem a adição de carbonato de sódio não existe a formação de Pb_Líquido, mas sim da fase denominada *matte*. A fase *matte* contém chumbo com alto teor de enxofre (resta ser comprovado se isto de fato acontece!). Nesse ponto, a escória é constituída apenas pela fase monóxido.

À medida que se aumenta a proporção de carbonato de sódio no sistema, forma-se a fase FeS_Líquido, constituída, principalmente, por FeS e Na_2S . A função do sódio, de aprisionar o enxofre (ao modo do Fe) descrita por Lewis e Beutement⁽⁵⁾ e Queneau e col.,⁽²⁾ formando uma substância líquida, $\text{FeS}\cdot\text{Na}_2\text{S}$, pôde ser verificada.

A Figura 4a mostra a evolução do enxofre e a Figura 4b a evolução do sódio na escória, de acordo com dados das simulações e dados experimentais.

Observando-se essas duas figuras, verifica-se que à medida que o sódio é introduzido no sistema, sua concentração na escória aumenta juntamente com a concentração de enxofre – o que evidencia o aprisionamento do enxofre pelo sódio na fase FeS_Líquido.

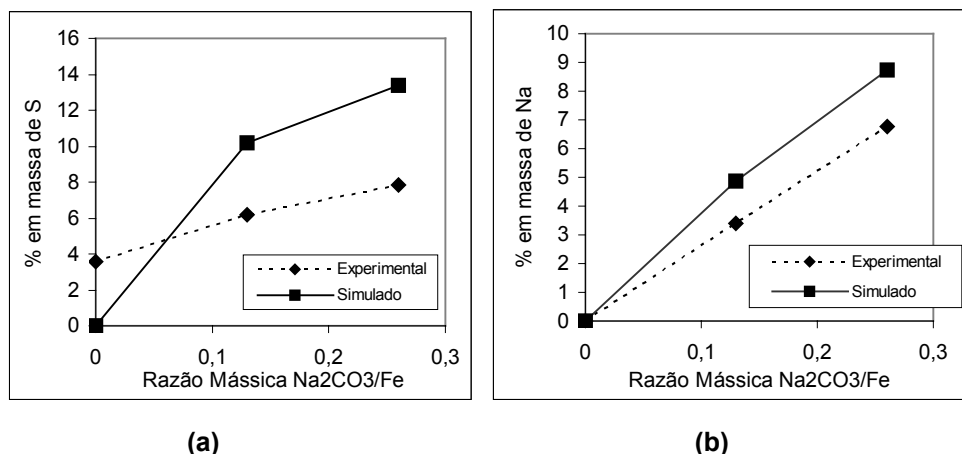


Figura 4. Concentração de S (a) e Na (b) na escória em função da fração mássica Na₂CO₃/Fe

Efeito da Adição de Carbono Sólido

Para se estudar o efeito da adição de carbono sólido à carga, a razão molar Fe:S foi novamente fixada em 1,45:1. Também fixou-se a razão Na₂CO₃/Fe em 0,32.

Partindo-se da quantia usual de carbono sólido adicionada na carga, de 220 kg, foi-se elevando gradativamente a massa de carbono do sistema, em um passo de 50 kg.

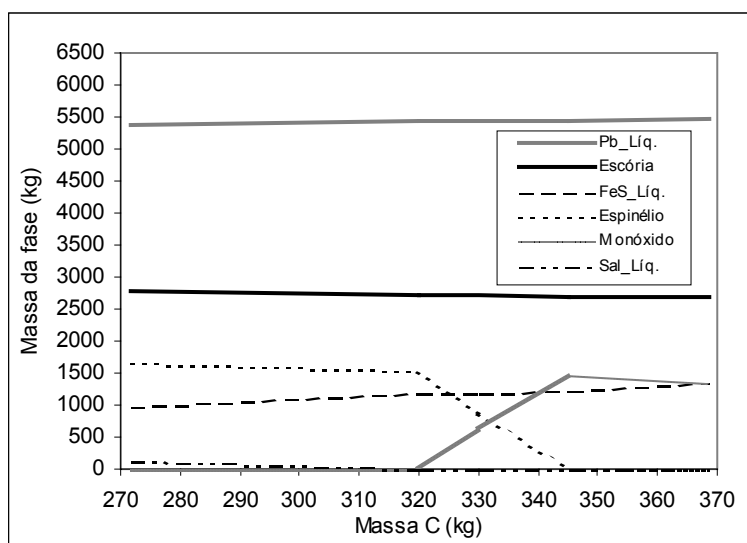


Figura 5. Massa das fases presentes em função da massa de carbono sólido; *escória* é o material sobrenadante ao banho de chumbo

A evolução das fases formadas, em função da quantidade de carbono adicionado, é mostrada na Figura 5 (aqui também, com o objetivo de completar o diagrama, algumas quantidades extras de carbono foram utilizadas posteriormente em certos pontos da simulação). Em um primeiro momento, verifica-se que o fato de se elevar em 50 kg a massa de carbono sólido (e o custo do chumbo produzido) é compensado com um aumento na massa da fase Pb_Líquido formada. Entretanto, a subsequente elevação da massa de carbono ocasiona aumentos considerados pouco significativos na massa da fase Pb_Líquido. Além disso, observou-se experimentalmente que, para a massa de carbono sólido de 320 kg na carga, a

escória, ao ser vazada do forno rotativo, apresentava uma leve camada de carvão não-reagido sobrenadante ao material líquido. E, para a massa de 370 kg de carbono sólido, a camada de carvão no topo da escória teve uma espessura ainda maior.

Através de dados da simulação e dados experimentais, notou-se que existe uma tendência de aumento na concentração de enxofre e sódio na escória com o aumento da massa de carbono sólido adicionado à carga – como mostram as Figuras 6a e 6b. Isto possivelmente se deve à evolução da fase FeS_Líquido – conforme se pode deduzir dos resultados da simulação.

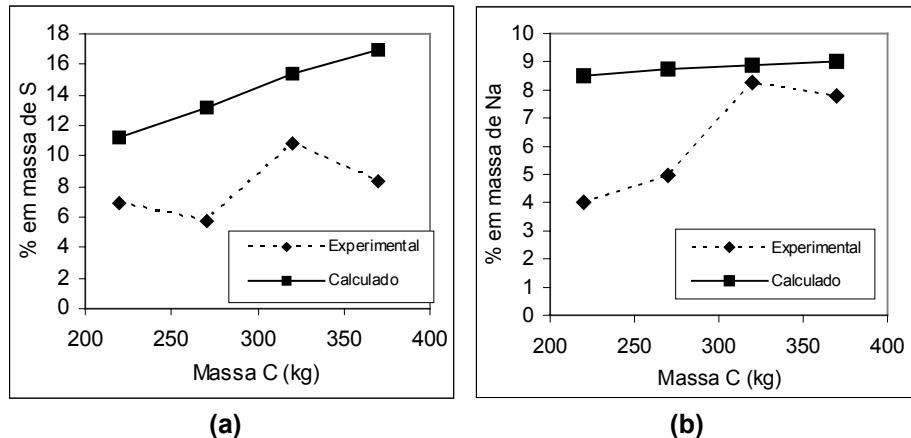


Figura 6. Concentração de S (a) e Na (b) na escória versus massa de carbono sólido

Modificação no Processo

A partir da observação dos resultados, foi possível projetar uma modificação nas condições operacionais da carga estudada, com o objetivo de se alcançar uma redução na quantidade de resíduo gerado no processo.

Há uma relação bastante linear, do tipo 'causa e efeito', na idéia de se reduzir a geração de resíduo na operação do forno rotativo através da minimização da utilização de ferro no processo – uma vez que este vem a ser o material formador de escória e, conseqüentemente, seu principal constituinte. A dificuldade maior para a sua implementação reside na incerteza quanto ao comportamento geral do processo – preocupação que justamente se procurou sanar com a ajuda da termodinâmica.

Assim, a modificação consistiu em se utilizar uma razão molar Fe:S menor que a razão molar normalmente praticada no processo industrial, de 1,84:1. Pelos motivos apresentados anteriormente, a razão escolhida foi 1,45:1.

Uma vez implementada a modificação na usina, verificou-se uma redução na massa da escória em torno de 20%. Além disso, fato muito importante, não foram encontrados problemas práticos em relação às condições operacionais.

Em relação à concentração de chumbo na escória – aspecto não investigado pela termodinâmica no presente trabalho –, pode-se dizer que – mantida uma mesma concentração de Pb – uma menor massa de escória certamente representa uma menor quantidade de chumbo residual desperdiçado no processo e lançado ao meio ambiente.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

Diminuindo-se a quantidade de Fe adicionado à carga verifica-se, também, uma diminuição na quantidade de material sobrenadante ao banho (escória) gerada – em que pese a diminuição paralela na massa de Pb_Líquido produzido. Assim sendo, deve-se buscar uma solução de compromisso, onde a meta de se obter uma menor quantidade de escória seja compatível com a massa de chumbo líquido produzido.

A adição de Na_2CO_3 à carga provocou um aumento na concentração de enxofre na escória, pois ele vai sendo aprisionado pelo sódio enquanto vai sendo liberado da fase *matte* pela produção de chumbo líquido. A formação das fases FeS_Líquido e Sal_Líquido decorre disso.

O aumento da quantidade de carbono sólido adicionado à carga pouco modificou a quantidade de Pb_Líquido ou escória formados no processo. A adição de 100 kg de carbono sólido *extra*, contudo, saturou o processo industrial, ocasionando uma sobra de carbono que sobrenada a escória líquida após o vazamento. Mesmo assim, com a adição de carbono sólido há um aumento da massa de FeS_Líquido, o que implica num aumento da concentração de enxofre e de sódio na escória.

Na comparação entre os resultados das simulações (concentração dos elementos na escória) e os resultados experimentais, observou-se que todos os resultados experimentais apresentaram valores algo menores que os resultados calculados, muito embora a ordem de grandeza seja normalmente similar. A explicação para o afastamento talvez esteja no fato de a simulação representa a condição de *equilíbrio termodinâmico* do sistema – o que dificilmente ocorre na prática. A tendência geral das simulações, contudo, pode-se concluir, foi comprovada pelos resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

- 1 RODRIGUEZ-LÓPEZ, D. A. Caracterização da lixiviabilidade de escórias de chumbo: um estudo crítico com diferentes ensaios de laboratório. **Fórum Regional de Energia e Meio Ambiente**, 1999, Canoas/RS. Anais do III Forema, 1999, p.235-244.
- 2 QUENEAU, P. B.; CREGAR, D. E.; MICKEY, D. K. Optimizing matte and slag in rotary furnace smelting of lead residues. **Primary and Secondary Lead Processing**, New York: Pergamon Press, 1989, p.145-178.
- 3 O'CONNEL L, G. J. et al. The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue. **Primary and Secondary Lead Processing**, New York: Pergamon Press, 1989, p.195-208.
- 4 ERIKSSON, G. et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v.26, n.2, p.189-228, 2002.
- 5 LEWIS, A. E.; BEAUTEMENT, C. Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. **Waste Management**, v.22, n.6, p.677-685, 2002.