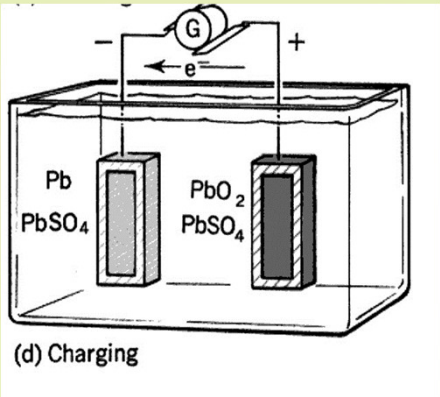
PbS

$PbCO_3$

PbS

Refino de chumbo



Refino de chumbo

É feito por precipitação usando:

- Diminuição da temperatura com o objetivo de se diminuir a solubilidade do contaminante
- Reação com outro composto formando uma fase insolúvel

Como o Pb tem baixo ponto de fusão (327ºC) e alta densidade (11,35 g/mL), forma-se um produto sólido de densidade menor que a do Pb, que flota formando na superfície uma drosse.

Drosse

É um sistema heterogêneo constituído por partículas sólidas de uma ou mais fases intermediárias (ricas em uma ou mais impurezas) e óxidos, as quais retém a fase líquida por tensão interfacial e por arraste.

Refino de chumbo

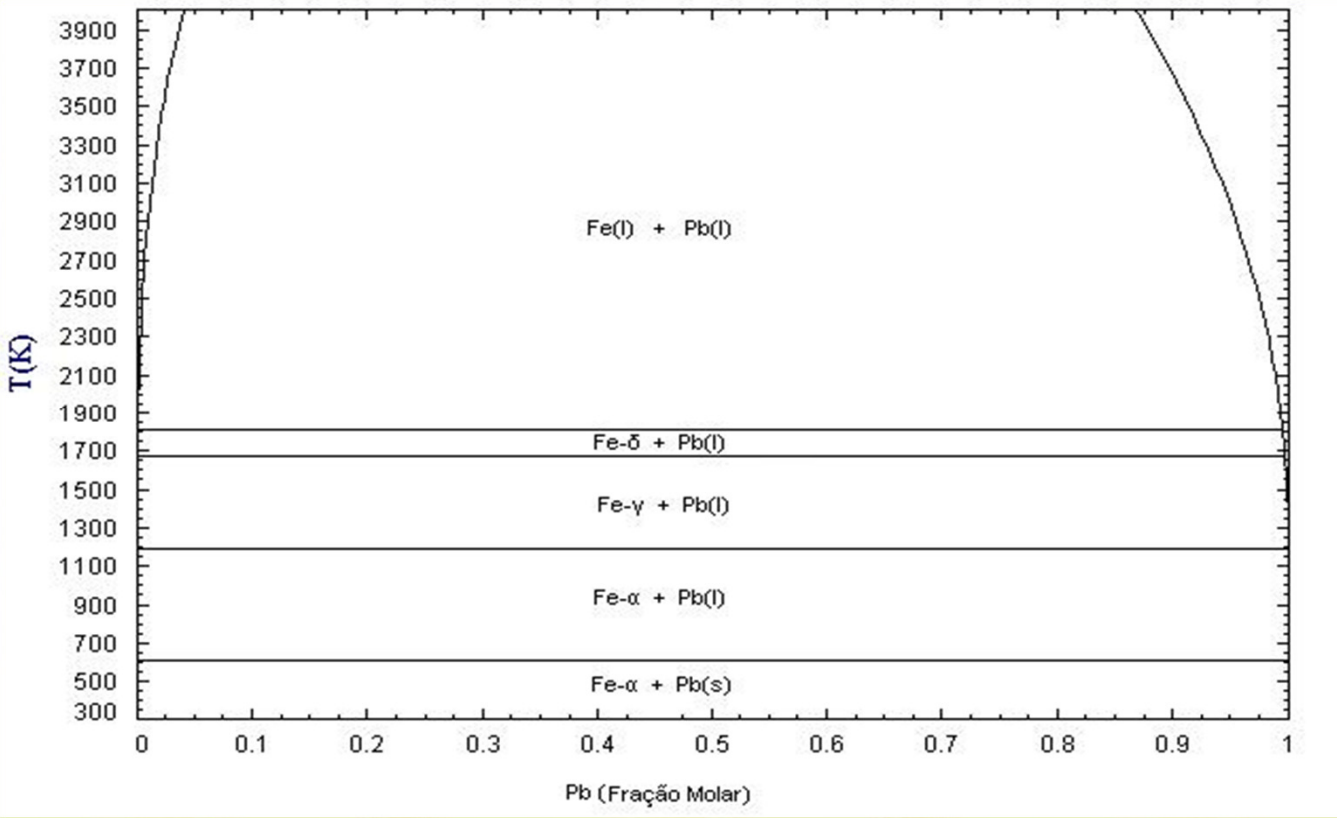
A drosse é retirada pela operação de drossagem ou escumagem.

Devido à tensão interfacial, o chumbo líquido molha as partículas sólidas, gerando uma drosse com cerca de **80%Pb**.

Refino de chumbo

Fornos de cadinho com baixa relação altura/diâmetro.

O cadinho e os utensílios para manuseio do chumbo são feitos de ferro fundido ou de aço.



Principais impurezas

Cobre
Estanho
Arsênio
Antimônio
Prata
Ouro
Bismuto

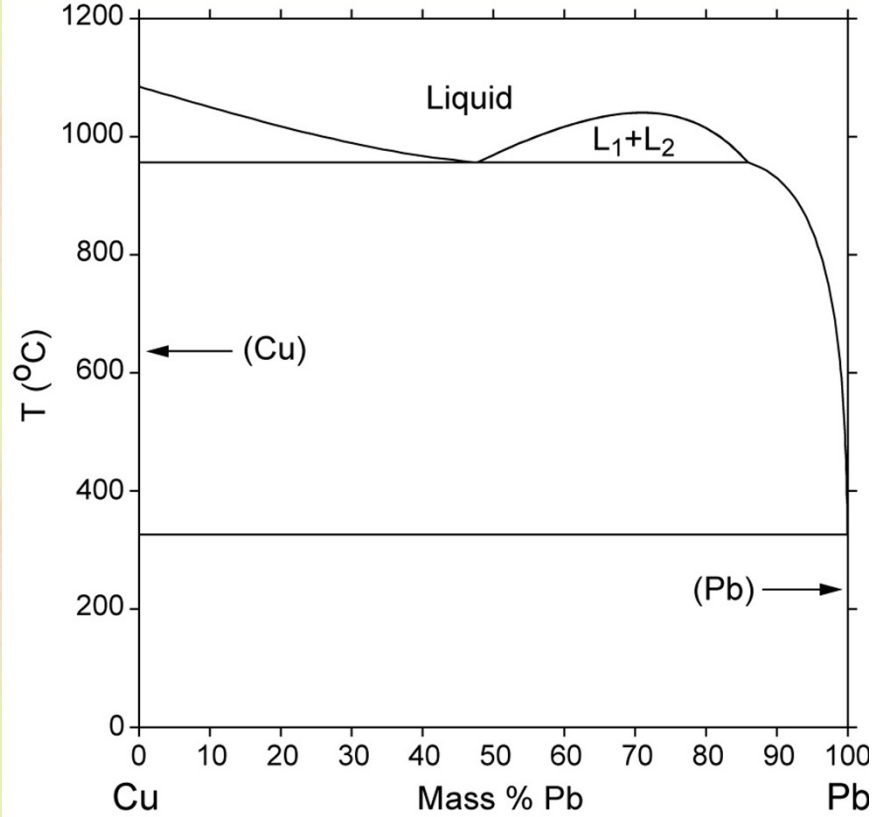
Etapas do refino

Drossagem a quente
Decoperização
Amolecimento
Desargentação
Copelação
Dezincagem
Desbismutização

Drossagem a quente

O chumbo líquido que sai do forno de redução é resfriado para aproximadamente 330ºC e algumas impurezas são removidas.

- Escória do forno de fusão
- Cobre: tem baixa solubilidade no chumbo (0,06%)



Decoperização

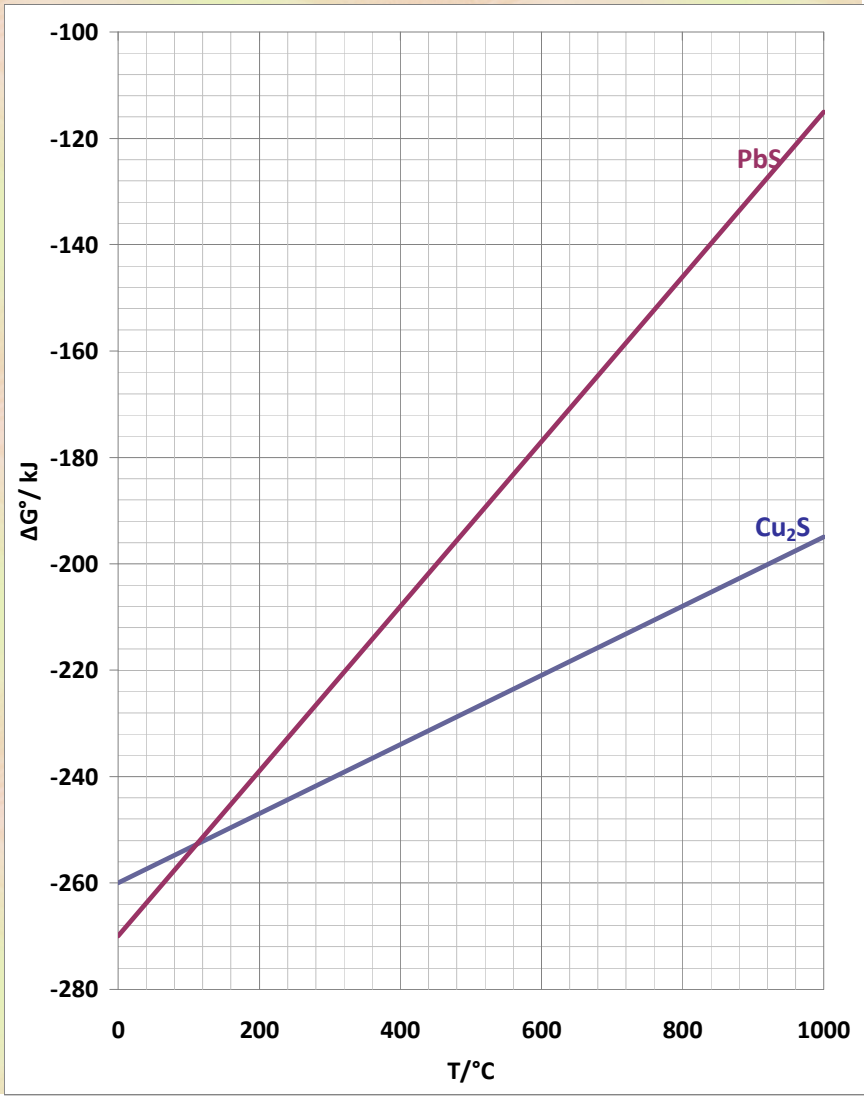
Adição de enxofre visando a reação:

$\underline{S} + 2\underline{Cu} = Cu_2S_{(d)}$

0,3 kg S/t Pb

Temperatura: 330ºC

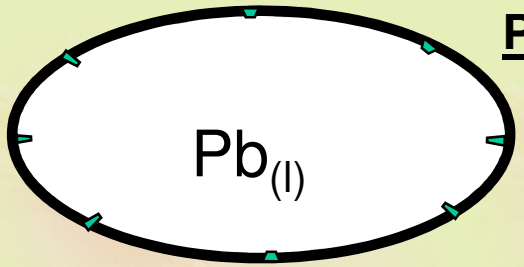
Teor final: 0,005% Cu



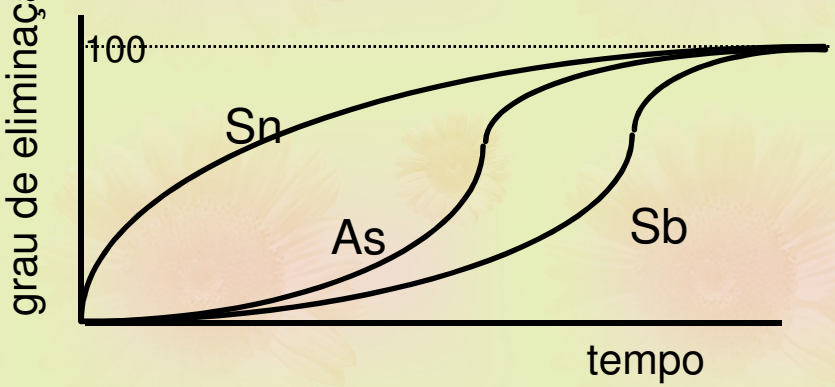
Amolecimento

Processo de eliminação de As, Sb e Sn
que endurecem e fragilizam o Pb

Processo Clássico-Oxidação seletiva



ar: 90 L/min
Temperatura: 640 – 660ºC
formação de escória líquida



$Sn + O_2 = SnO_2$
$2\ As + 3/2\ O_2 = As_2O_3$
$2\ Sb + 3/2\ O_2 = Sb_2O_3$
$Pb + 1/2\ O_2 = PbO$

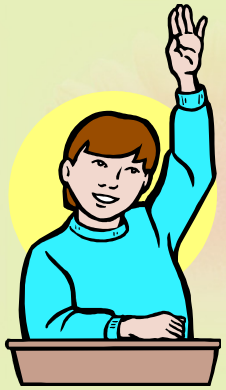
teores finais máx. (ppm): Sn = 4; As = 1; Sb = 8

Por que precisa fazer a decoperização antes do amolecimento?

Porque o cobre influencia no coeficiente de atividade do As, Sb e Sn.

Aumenta ou diminui o coeficiente de atividade?

Diminui.



Amolecimento

Processo Harris

Adição de NaOH ou $NaNO_3$

Temperatura: 380ºC

$10\ NaNO_3 + 6\ \underline{As} = 5\ Na_2O + 3\ As_2O_5 + 10\ NO$

$10\ NaNO_3 + 6\ \underline{Sb} = 5\ Na_2O + 3\ Sb_2O_5 + 10\ NO$

$04\ NaNO_3 + 6\ \underline{Sn} = 2\ Na_2O + 2\ SnO_2 + 4\ NO$

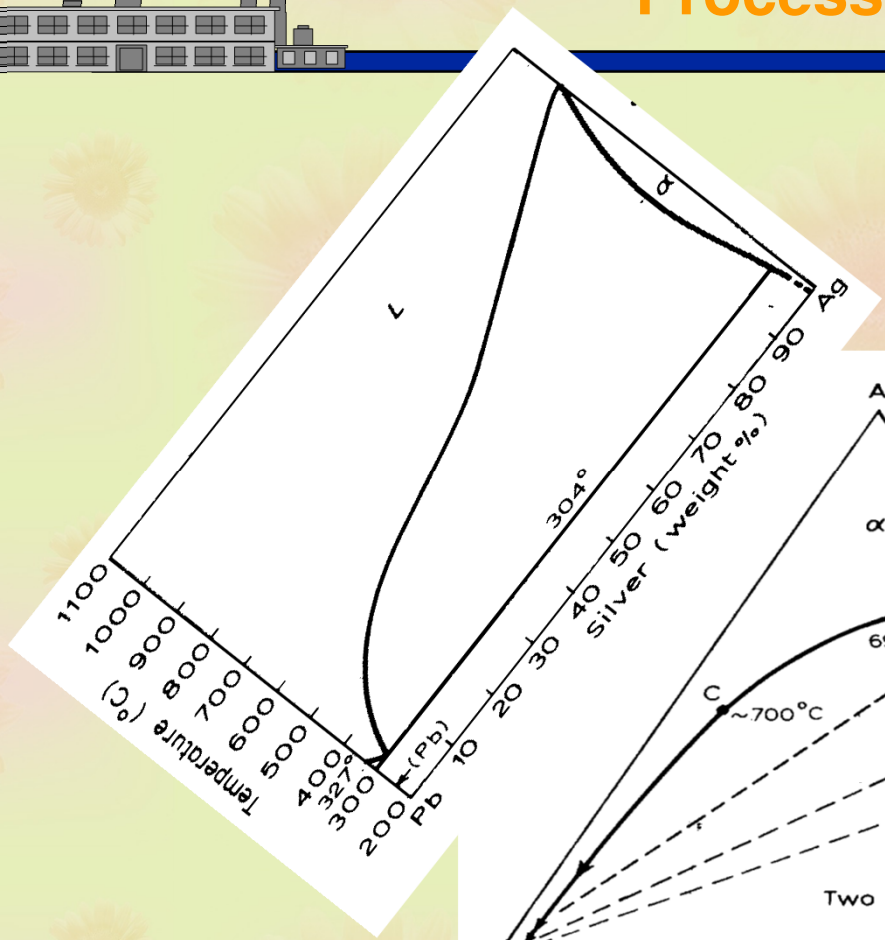
$Na_2O + As_2O_5 = 2\ NaAsO_3$

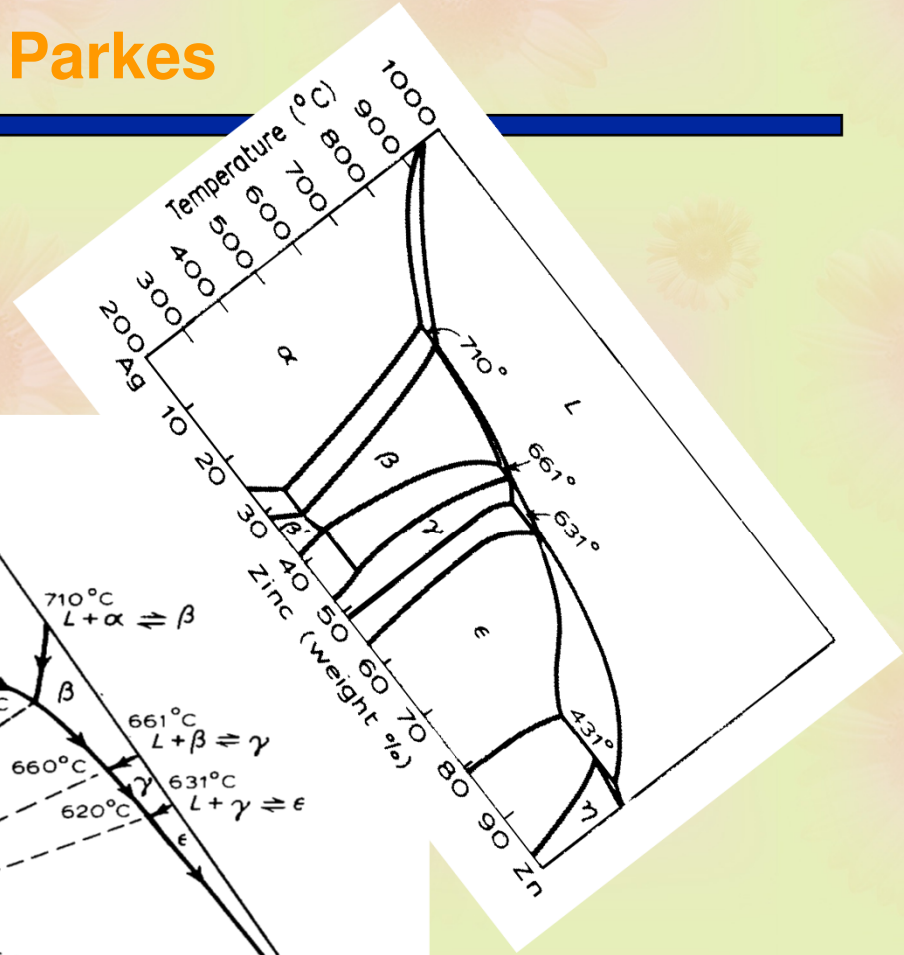
$Na_2O + Sb_2O_5 = 2\ NaSbO_3$

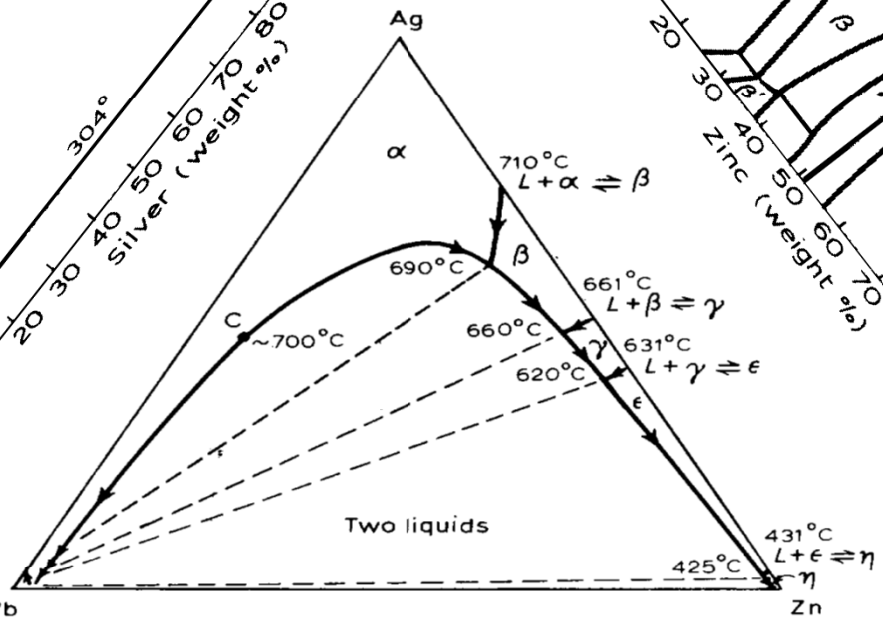
$Na_2O + SnO_2 = 2\ Na_2SnO_3$

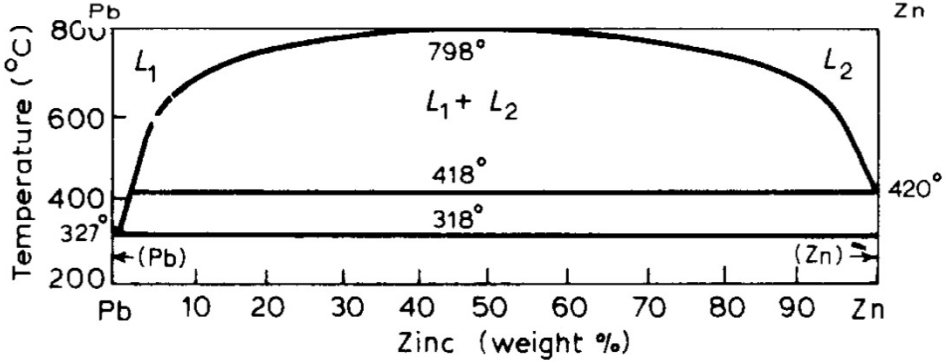
Desargentação
Processo Parkes

Processo Parkes



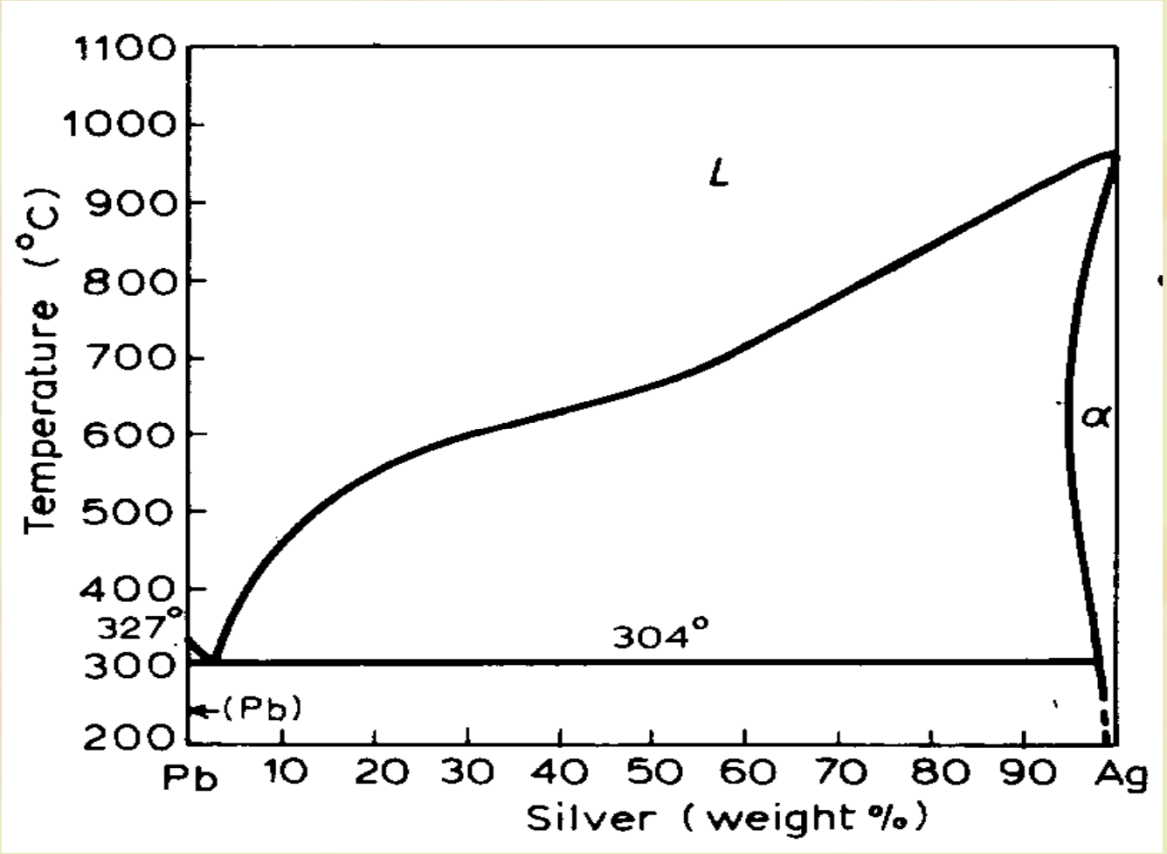






DESARGENTAÇÃO

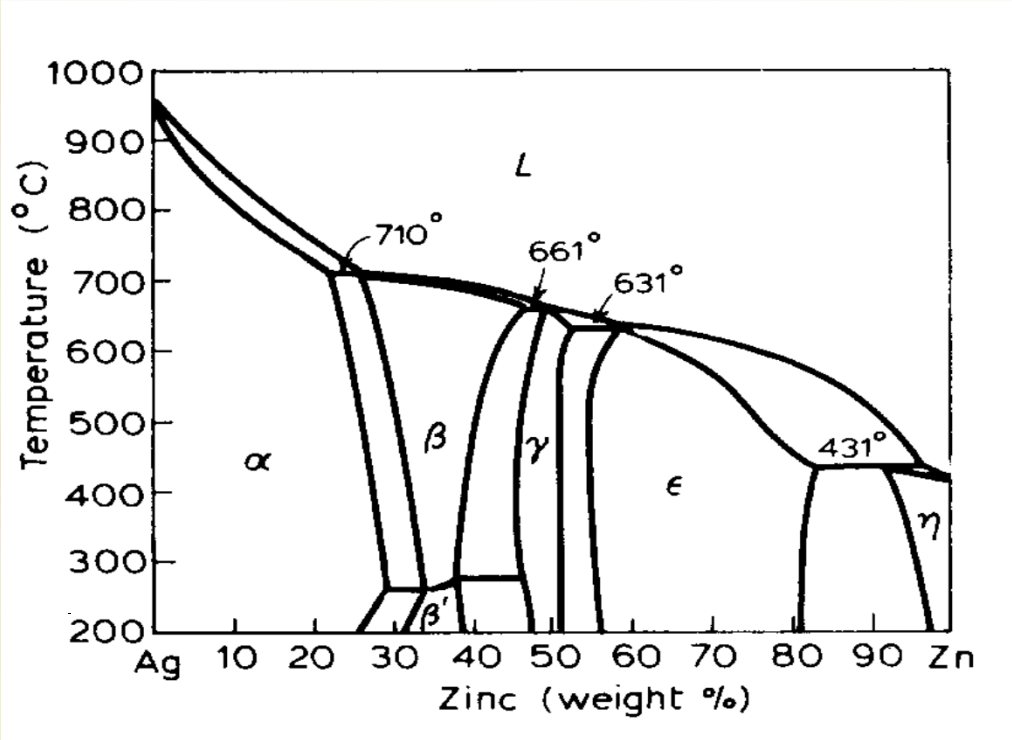
Sistema Ag-Pb

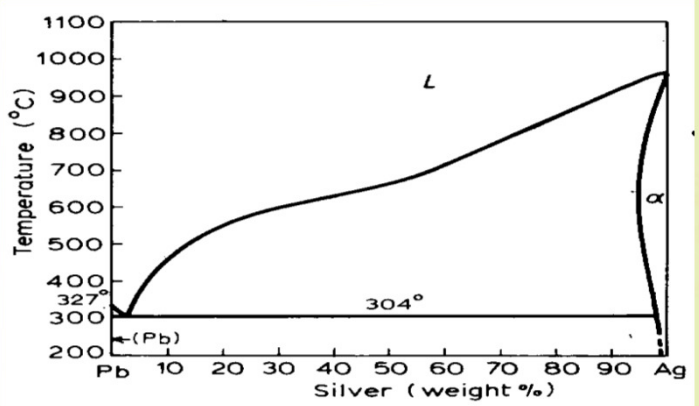


O sistema possui um eutético no qual o líquido se decompõe em Pb e Ag. A composição do líquido eutético está próxima do Pb, isso causa uma grande região de separação entre o líquido rico em Pb e a Ag sólida.

Sistema Ag-Zn

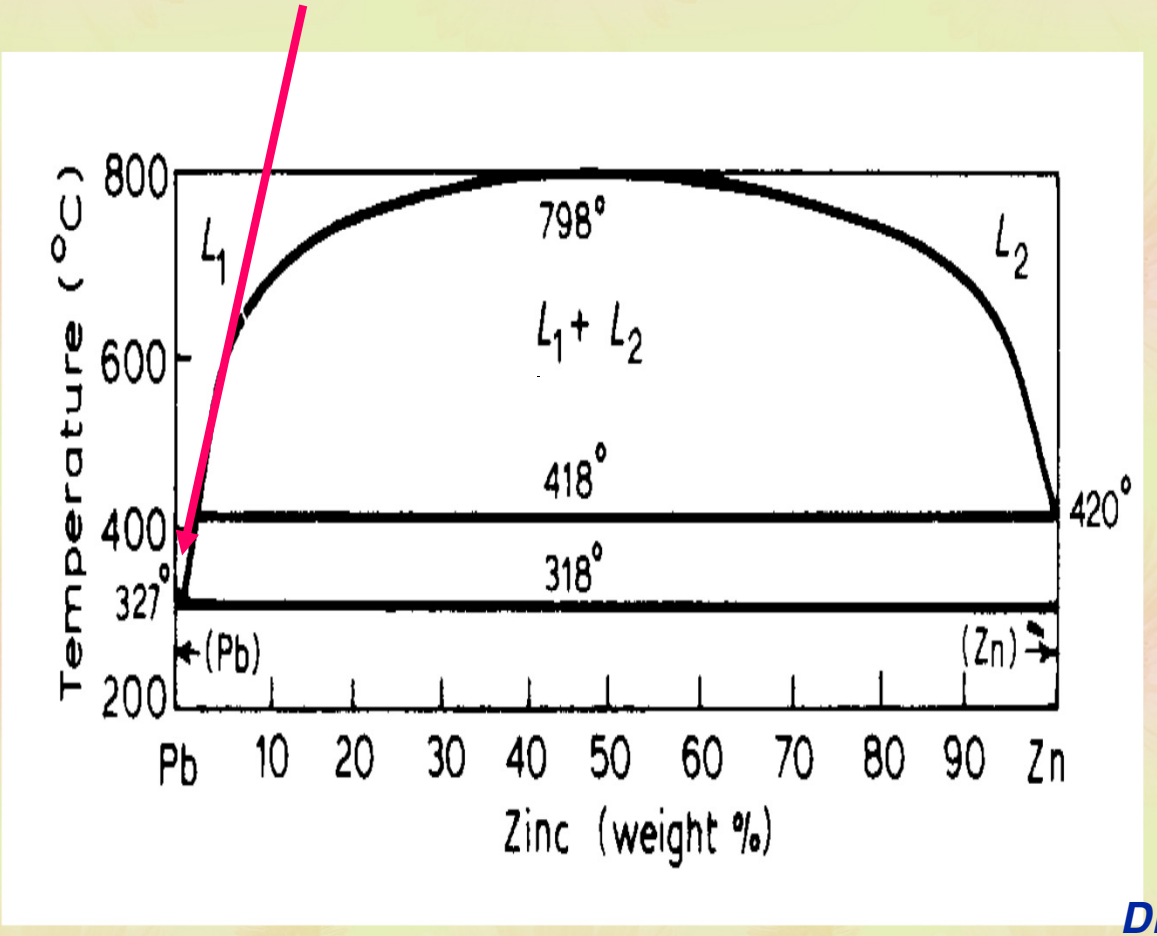
O sistema apresenta diversas fases intermediárias, ao contrário do sistema Ag-Pb, onde há uma grande separação de fases. Assim, a prata tem maior afinidade pelo zinco do que pelo chumbo.





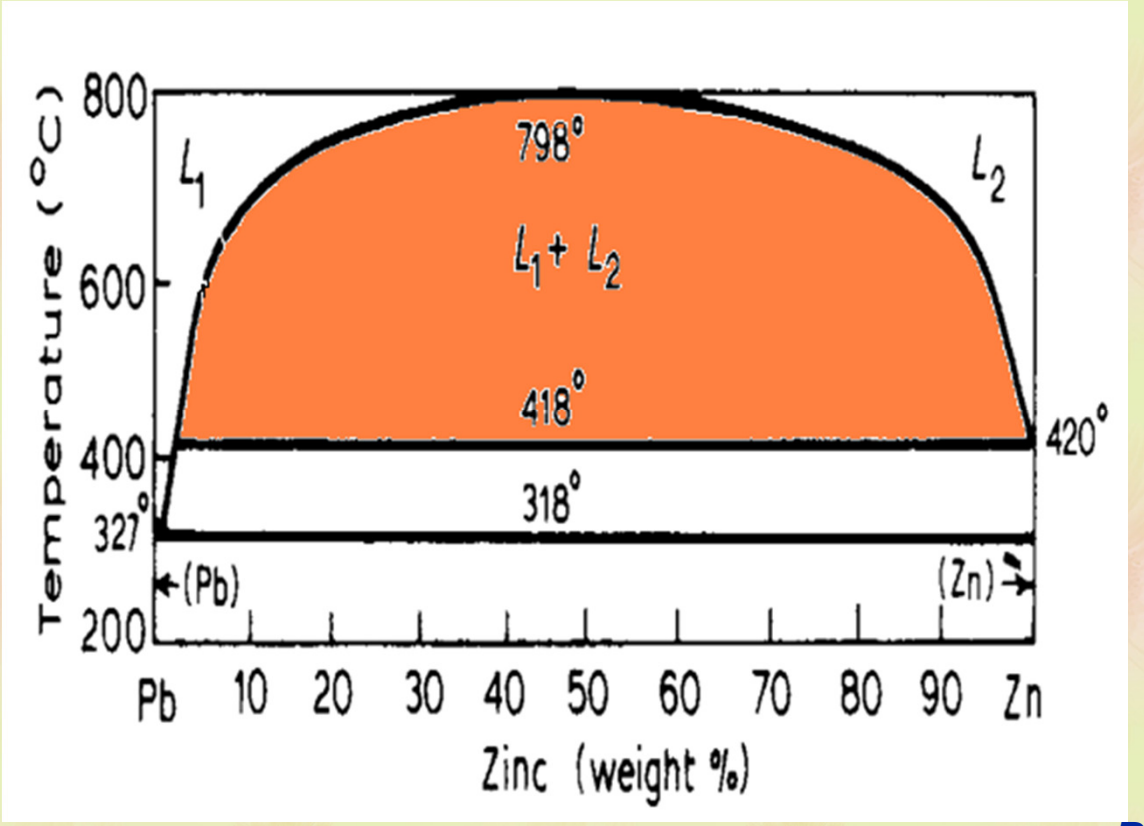
Sistema Pb-Zn

Ocorre uma reação eutética semelhante à do sistema Ag-Pb.
Ou seja, com o líquido eutético muito próximo do chumbo.



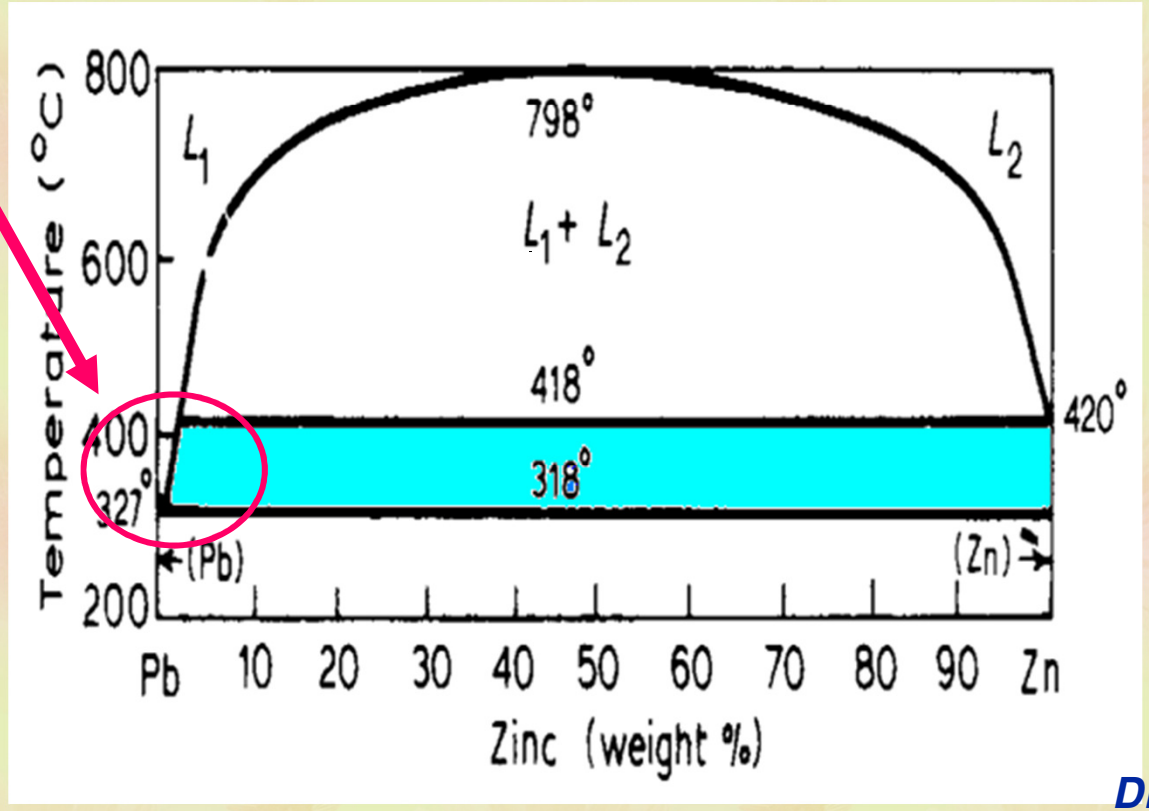
Sistema Pb-Zn

O sistema apresenta uma reação monotética. Existe a separação de 2 líquidos, sendo um rico em chumbo e outro rico em zinco.



Processo Parkes

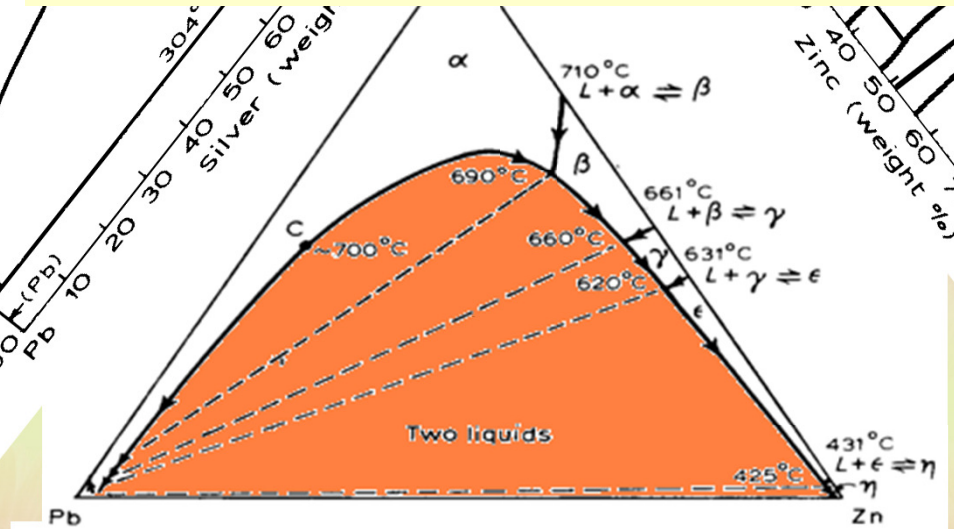
Abaixo do campo de 2 líquidos, existe um campo de chumbo líquido e zinco sólido. Portanto, existe cristalização primária de zinco em composições ricas em chumbo.

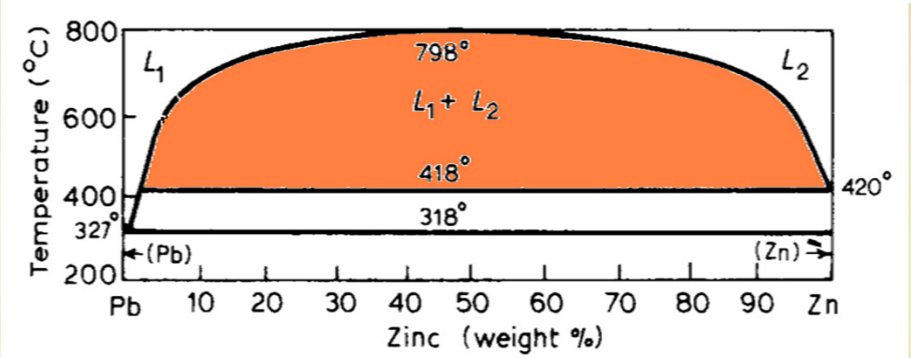


DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes

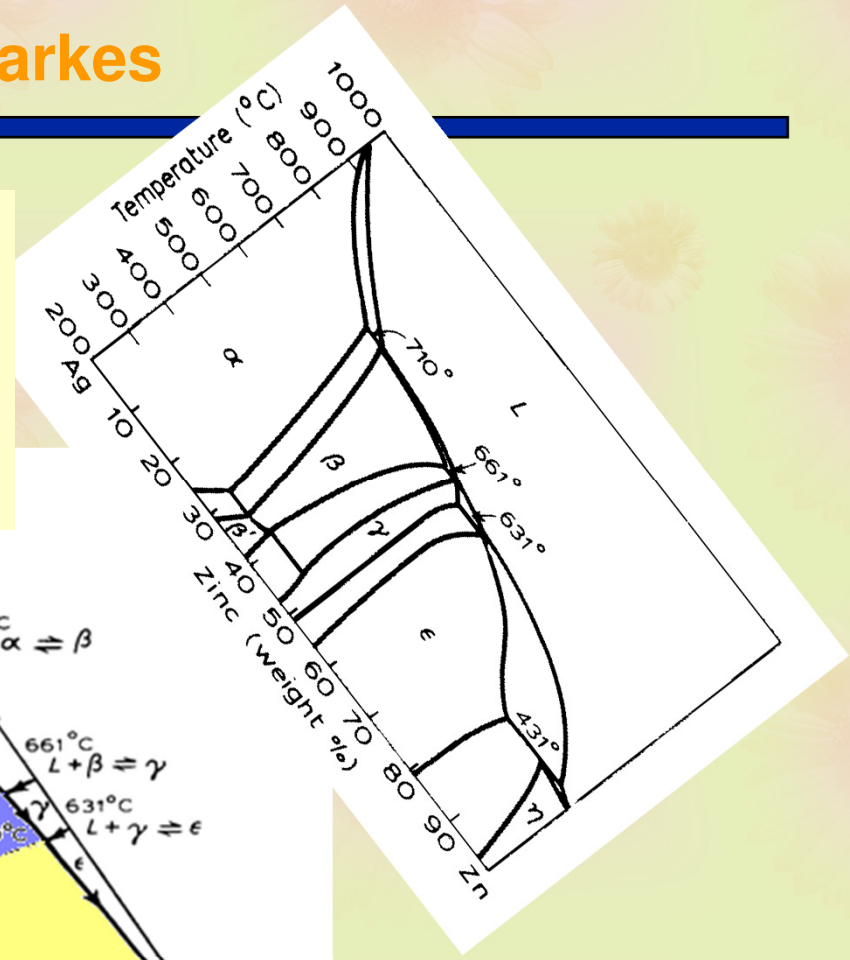
A região de separação de 2 líquidos do binário Pb-Zn se estende para dentro do sistema ternário.

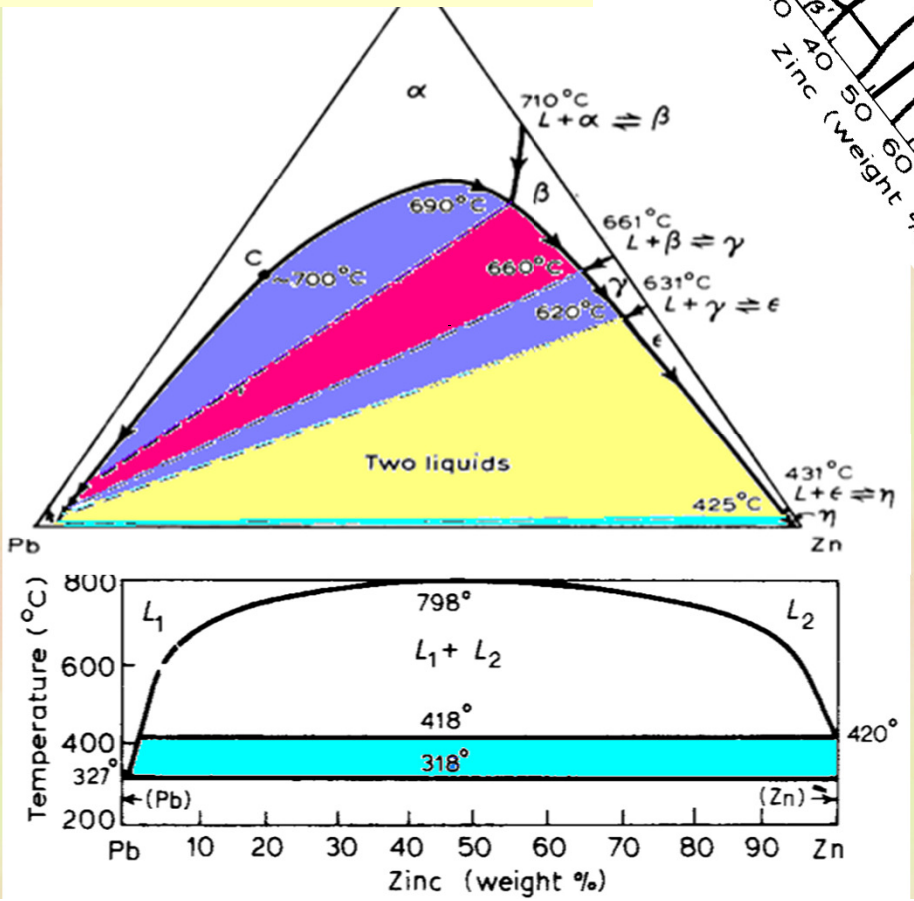




Processo Parkes

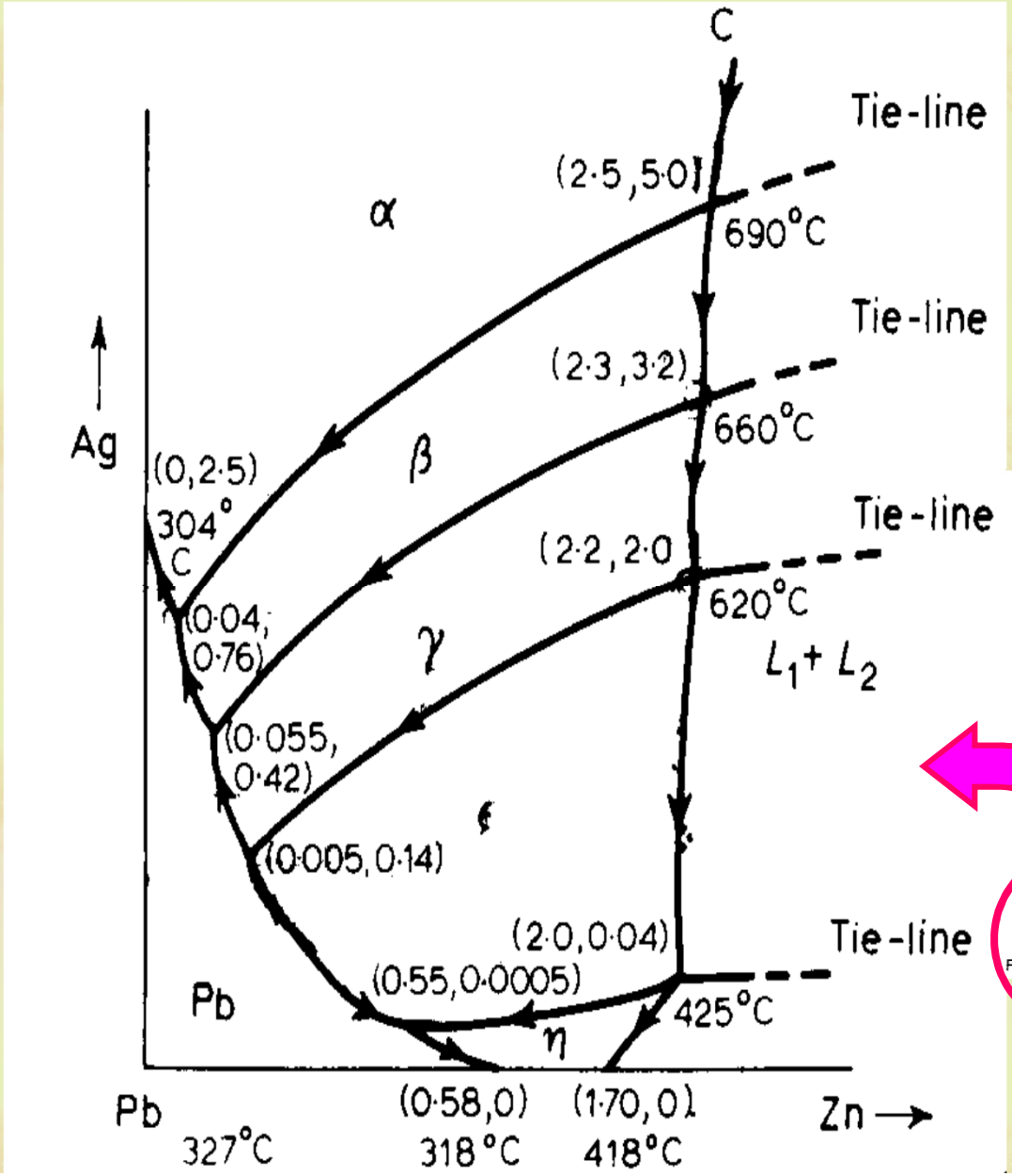
Da mesma forma que no sistema Pb-Zn, abaixo do campo de separação de 2 líquidos existem campos de L + fases intermediárias (provenientes do sistema Ag-Zn), indicados pelas linhas tracejadas.



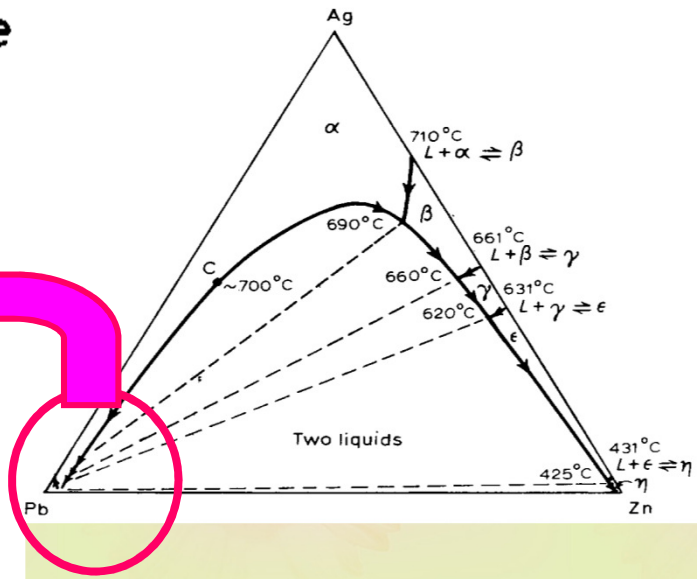


DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes

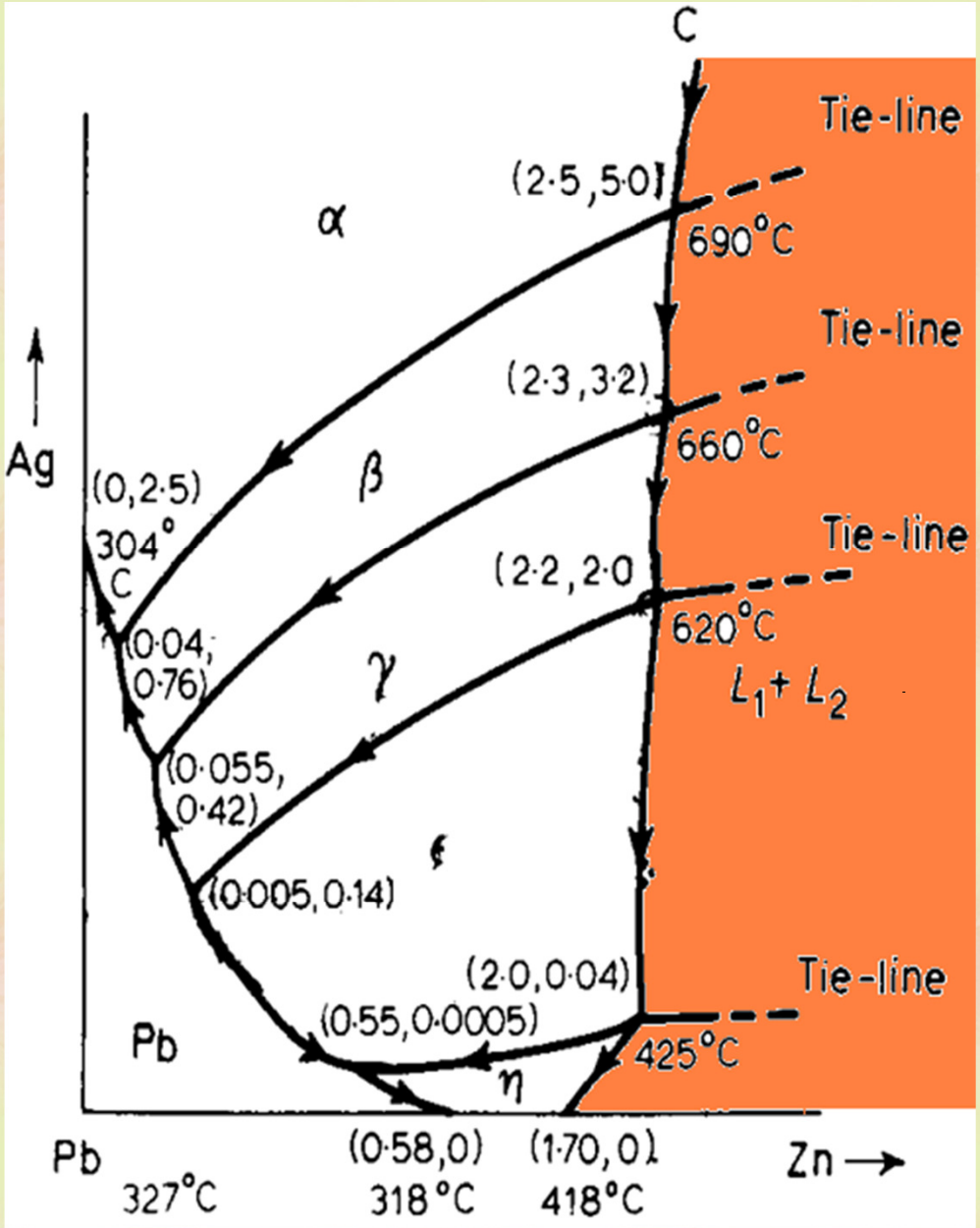


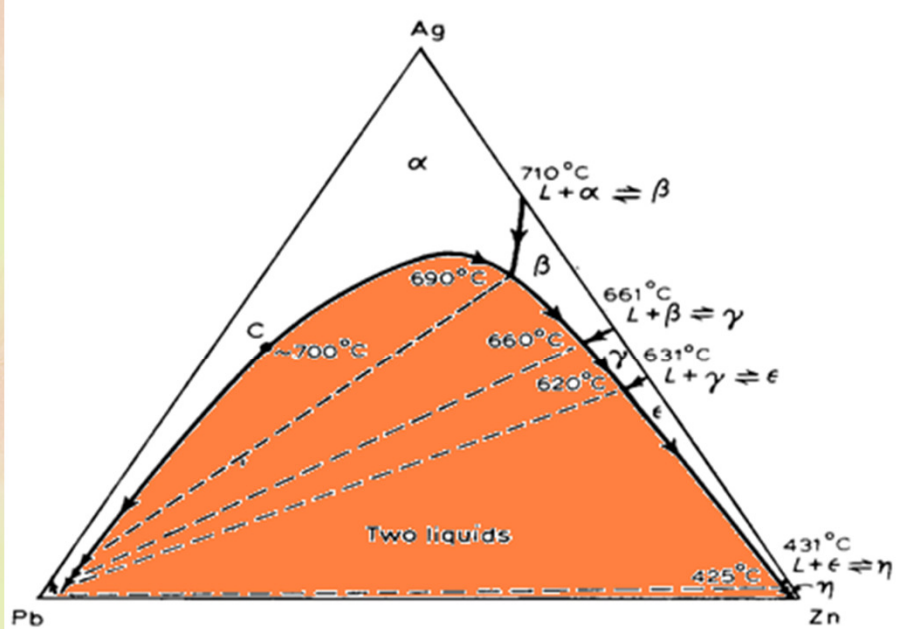
No refino de chumbo, a região de interesse é a rica em chumbo

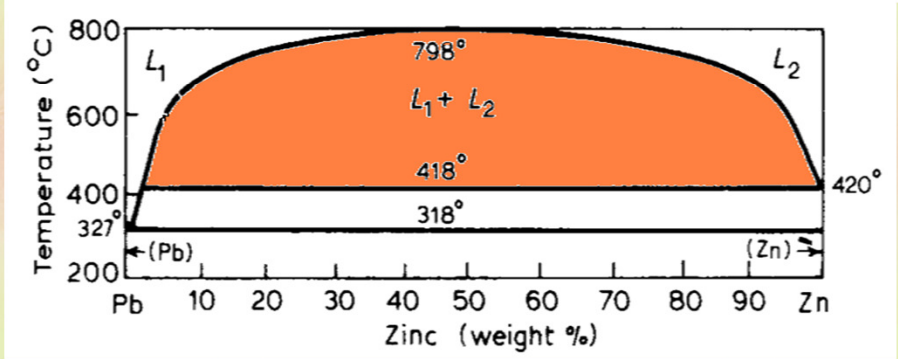


DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes

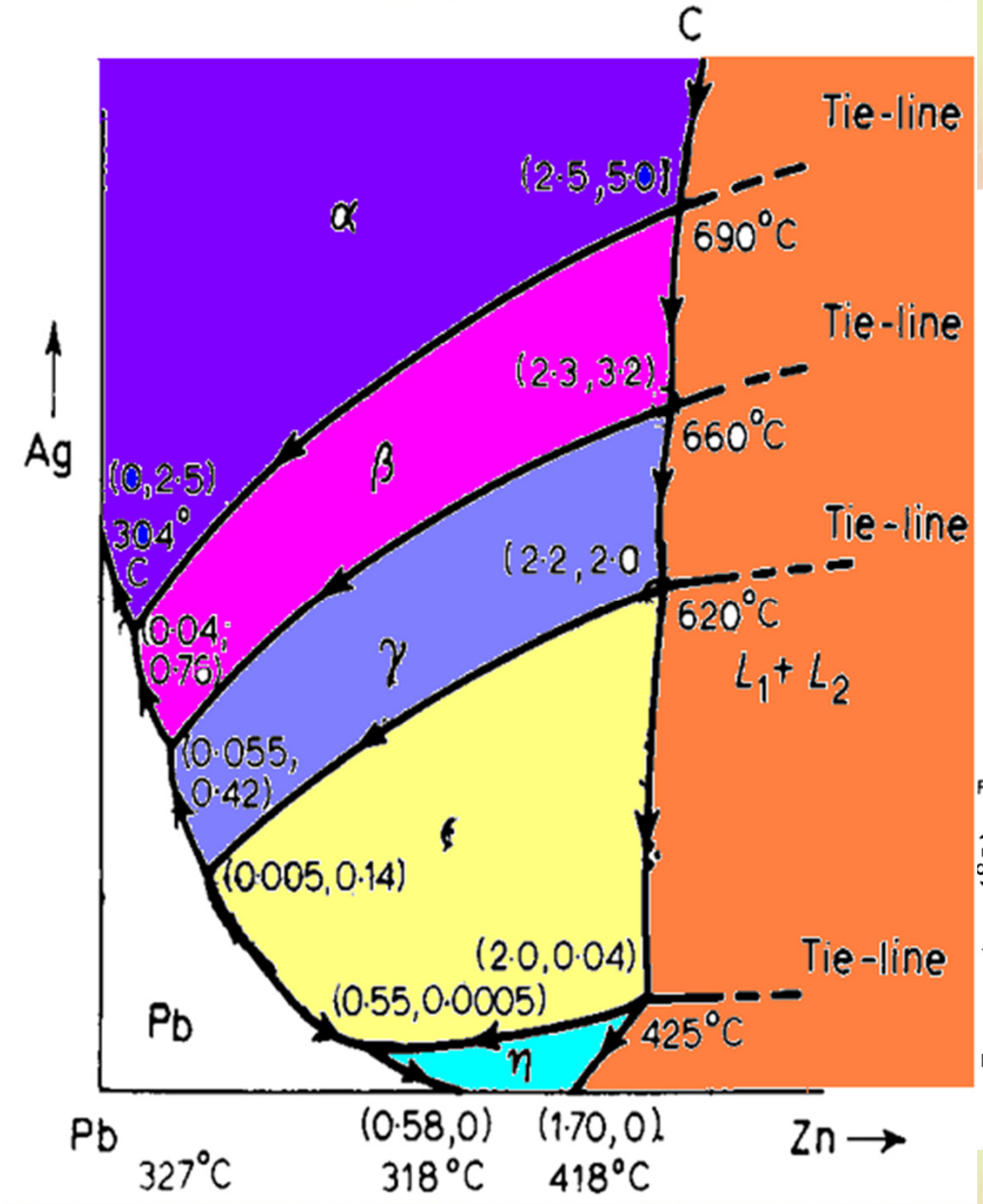


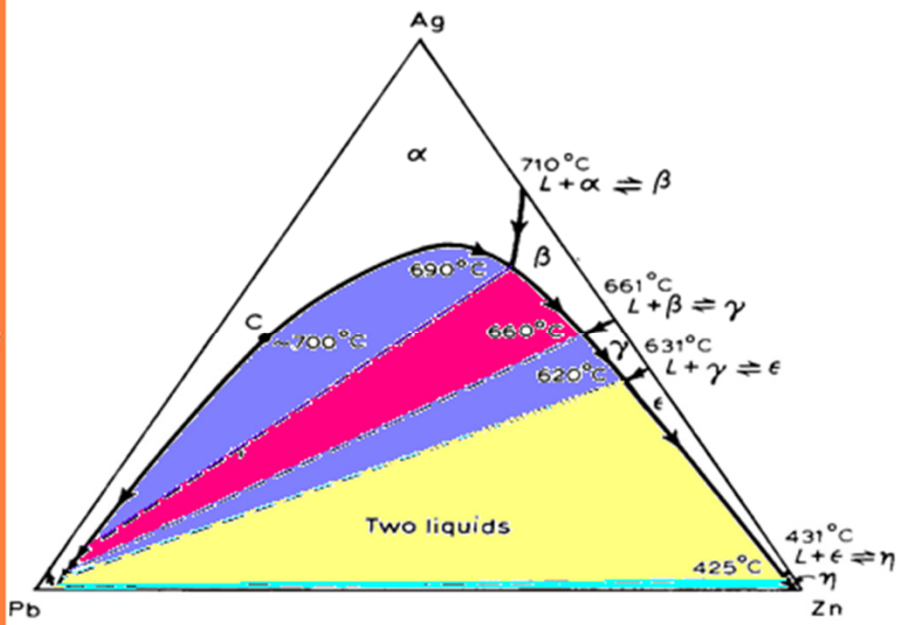


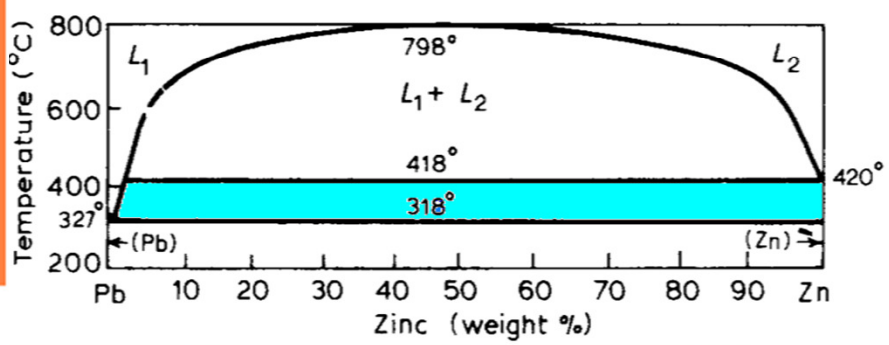


DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes

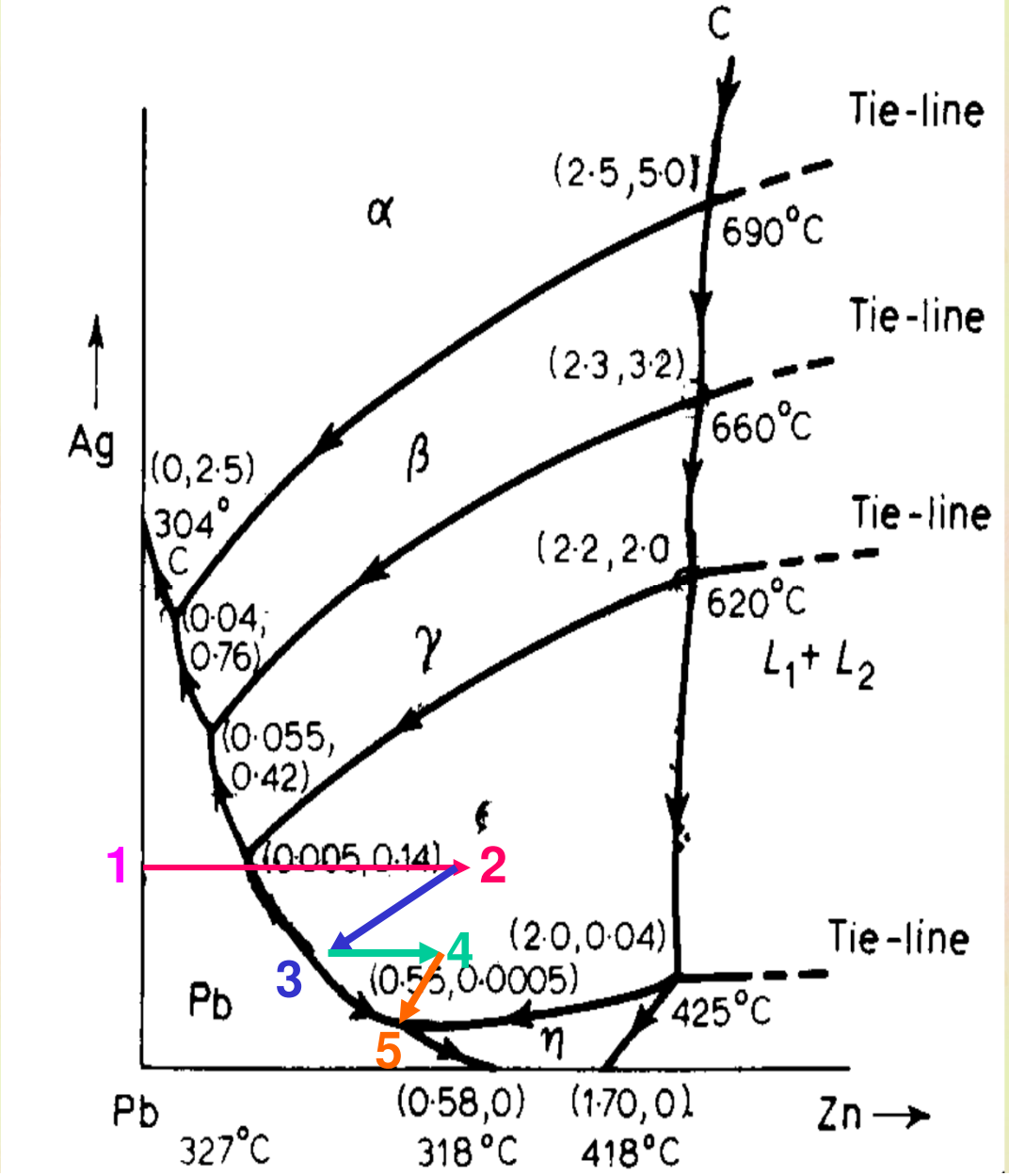






DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes



1 – Inicialmente o chumbo contém Ag.

2 – Adiciona-se Zn até o campo de ε e aumenta-se a temperatura.

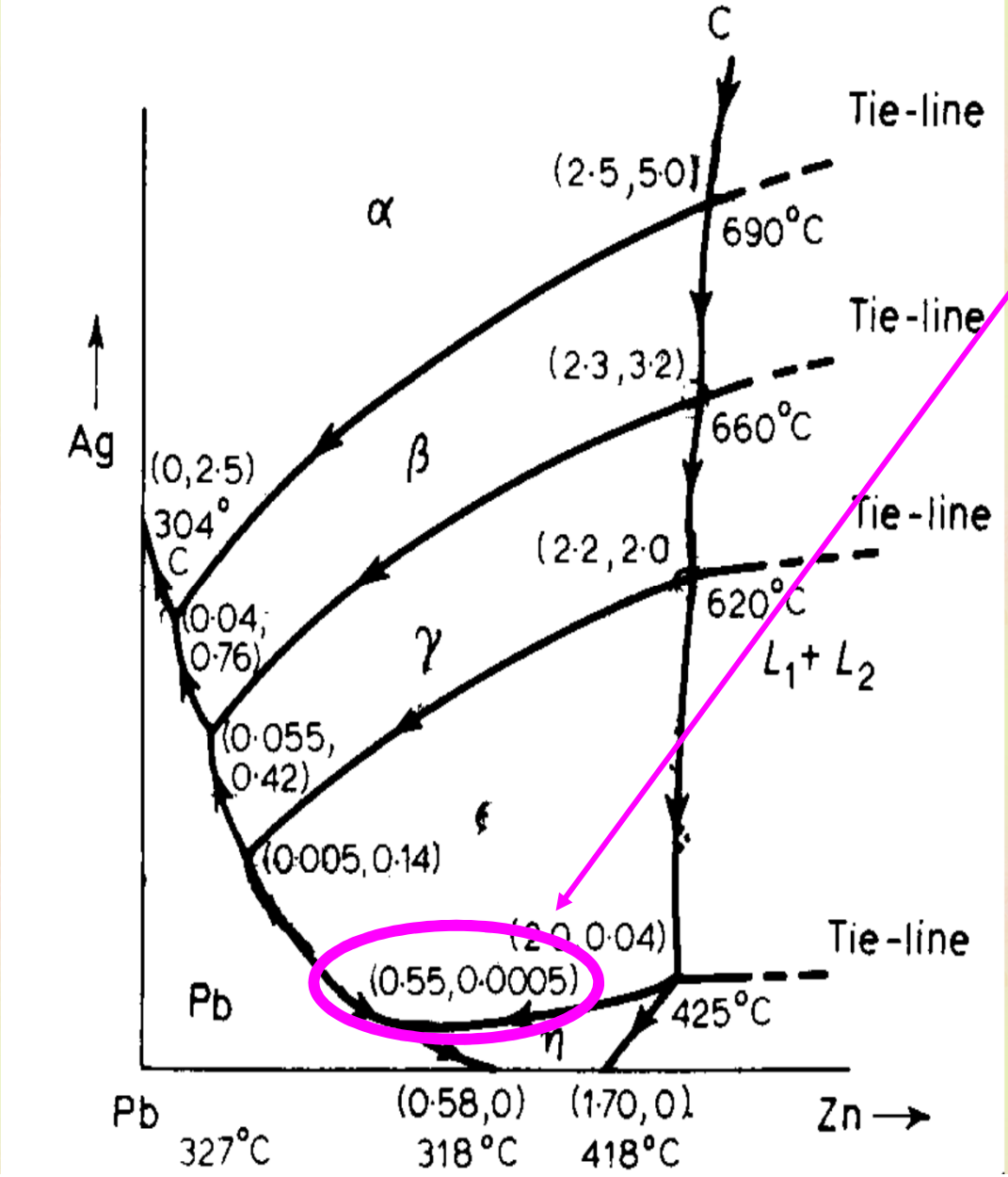
3 – Resfria-se lentamente até as proximidades do inicio da solidificação do chumbo e remove-se a drosse.

4 – Adiciona-se zinco novamente e aumenta-se a temperatura.

5 – Resfria-se lentamente até próximo ao ponto invariante ternário e remove-se a drosse.

DESARGENTAÇÃO

Processo Parkes



O produto do processo Parkes é chumbo com 0,55% Zn e 5ppm Ag.

Crosta Parkes: compostas de Pb e ε, são tratadas por copelação para se obter a prata.

Dezincagem

Dezincagem

- Processo Harris

$\underline{Zn} + 2NaOH = ZnO.Na_2O + H_2$
consumo: 15 kg NaOH/t Pb
Zn final: 0,001%

- *Processo Isbell*

Consiste no aquecimento à vácuo do Pb
Temperatura de 1000-1100^oC
Zn final: 0,02%
O teor final está muito acima dos demais processos.

- *Processo Clássico*

Oxidação seletiva
$\underline{Zn} + 1/2\ O_2 = ZnO_{(d)}$
Zn final: 0,001%
forno de revérbero a 1000^oC

Dezincagem

- *Processo Cordurié*

$\underline{Zn} + H_2O = ZnO_{(d)} + H_2$
Temperatura de 760-840ºC
Zn final: 0,001%

- *Processo Betterton*

$\underline{Zn} + Cl_2 = ZnCl_2$
Temperatura de 500ºC
Zn final: 0,001%

Desbismutização

Desbismutização

Processo Kroll-Betterton

Análogo ao Processo Parkes, onde Ca e Mg se comportam semelhantemente ao Zn.

O Mg é adicionado em barras enquanto que o Ca através da liga-mãe Pb-4%Ca.

Temperatura de 400°C

Posteriormente o Ca e o Mg podem ser removidos pelo Processo Betterton de eliminação do Zn.

Exercícios

Exercícios

1. Chumbo líquido, inicialmente isento de Zn e contendo 7,8kg de prata por tonelada de chumbo, é tratado a 500ºC com Zn para remoção da prata (Processo Parkes). Assumindo-se que a reação produza Ag_2Zn_3 puro, calcule a adição de Zn (em kg/t) para remoção de 98% da prata.

Dados:

$$\left(\gamma^0_{Zn}\right)_{Pb} = 11$$

$$\left(\gamma^0_{Ag}\right)_{Pb} = 2{,}3$$

$$2Ag_{(l)} + 3Zn_{(l)} \rightarrow Ag_2Zn_3$$

$$\Delta G^0{}_{500^oC} = -30.500\, cal/g-mol$$

Massa Molecular	
Ag	107,9
Pb	207,2
Zn	65,4

R = 1,987 cal/mol.K

Exercícios

Cálculo da composição inicial (para 1t de Pb a ser refinado)
Moles de Ag: $7{,}8*10^3$ /107,9 = 72 moles de Ag/t Pb a ser refinado
Moles de Pb: $(1000-7{,}8)*10^3$ /207,2 = 4789 moles de Pb/t Pb a ser refinado

Cálculo da constante de equilíbrio a 500ºC

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{2{,}3RT} = \frac{30500}{(2{,}3\times 1{,}987)(773)} = 8{,}63 \longrightarrow \boxed{K = 4{,}27\times 10^8 = \frac{a_{Ag_2Zn_3}}{a_{Ag}^2\, a_{Zn}^3}}$$

Assumindo que a atividade do composto Ag_2Zn_3 seja unitária:

$$a_{Ag}^2 a_{Zn}^3 = 2{,}34\times 10^{-9}$$ ou seja: $$X_{Ag}^2 \left(\gamma_{Ag}^0\right)^2 X_{Zn}^3 \left(\gamma_{Zn}^0\right)^3 = 2{,}34\times 10^{-9}$$

Teor final de Ag: (1-0,98)(72) = 1,4 moles de Ag/t Pb

A fração molar de Ag é dada por: $$X_{Ag} = \frac{1{,}4}{4789+1{,}4} = 2{,}92\times 10^{-4}$$

Exercícios

$$X_{Zn} = \sqrt[3]{\frac{2{,}34\times10^{-9}}{\left(2{,}92\times10^{-4}\right)^2 (2{,}3)^2 (11)^3}}$$

$$\boxed{X_{Zn} = 0{,}0157}$$

Cálculo do Zn residual

$$(0{,}0157)(4790{,}4)(65{,}4) = \mathbf{4{,}90}\ \boldsymbol{kg\ Zn/t\ Pb\ refinado}$$

Cálculo do Zn que reagiu com a Ag

Pela estequiometria da reação tem-se:

$$\frac{(0{,}98)(7{,}8)(3)(65{,}4)}{(2)(107{,}9)} = 6{,}95\ kg\ Zn\ /\ t\ Pb\ refinado$$

Cálculo do Zn necessário para remover 98% da prata

É a soma do Zn residual e do Zn que reagiu com a prata

$$(4{,}90 + 6{,}95) = \boxed{\mathbf{11{,}85}\ \boldsymbol{kg\ Zn\ /\ t\ Pb}}$$

Bibliografia

- Bray, J. L. *Non-Ferrous Production Metallurgy* John Wiley & Sons. New York. 1941. p233-243
- Dennis, W. H. *Metallurgy of The Non-Ferrous Metals*. Sir Isaac Pitman & Sons. Great Britain. 1961. p256-273.
- Gil, C. B. *Non-Ferrous Extractive Metallurgy*. John Wiley & Sons. New York. Chichester. Brisbane. Toronto. 1980. p108-116.
- Sevryukov, N. ,Kuzmin, B. ,Chelishchev, Y. *General Metallurgy*. Peace Publishers. Moscow. 1966. p249-267.