Hidrometalurgia do Zinco

Minério

O minério de zinco normalmente usado tanto em pirometalurgica quanto em hidrometalurgia é o sulfeto ZnS, blenda ou esfalerita, normalmente concentrado por flotação.

Esfalerita

No Brasil o minério silicatado de Vazante-MG, com base na Calamina, Willenita e Smithsonita, é particularmente importante pois uma fração significativa da produção de zinco é resultante deste tipo de minério.

Minério sulfetado

A hidrometalurgia tradicional trata apenas dos minérios sulfetados.

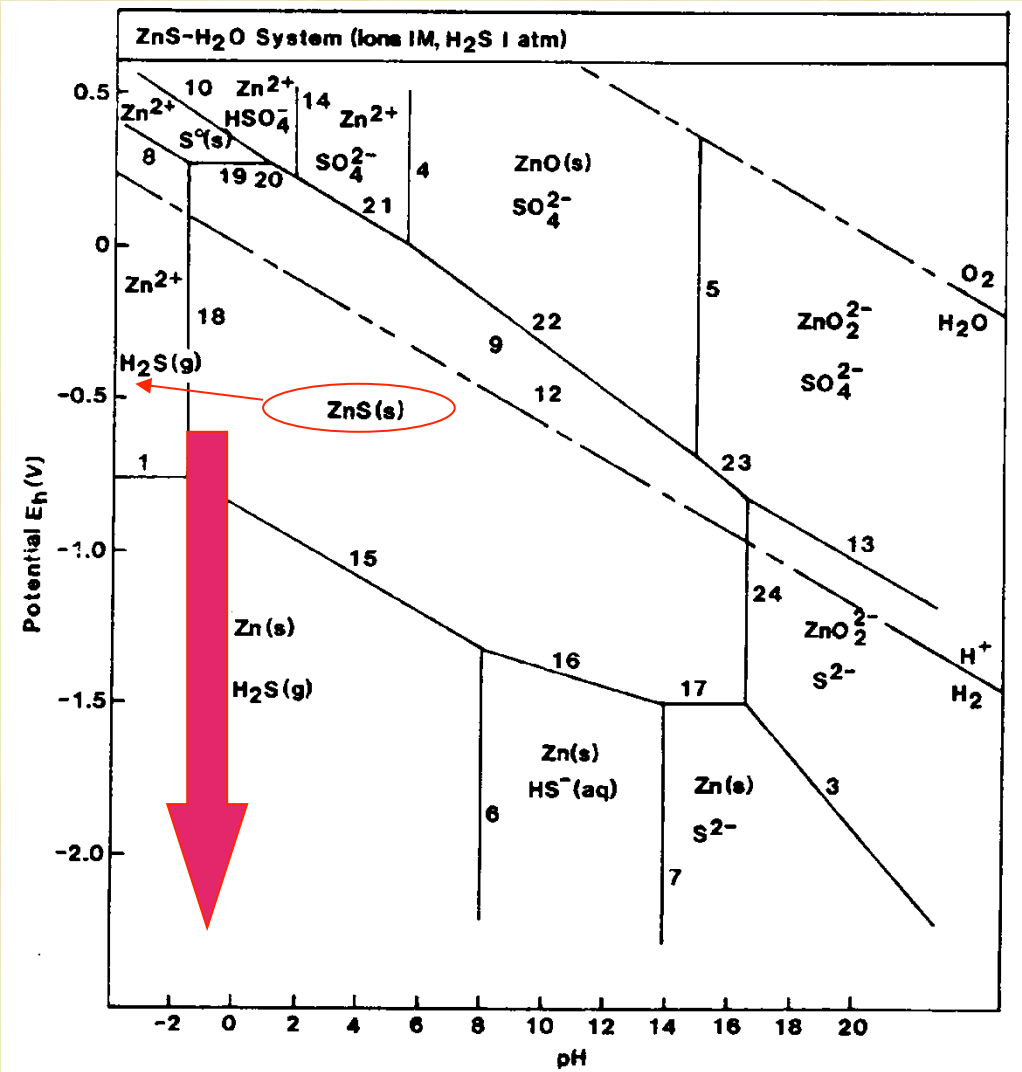
ZnS

Esfalerita

Minério sulfetado

Blenda ou Esfalerita
ZnS

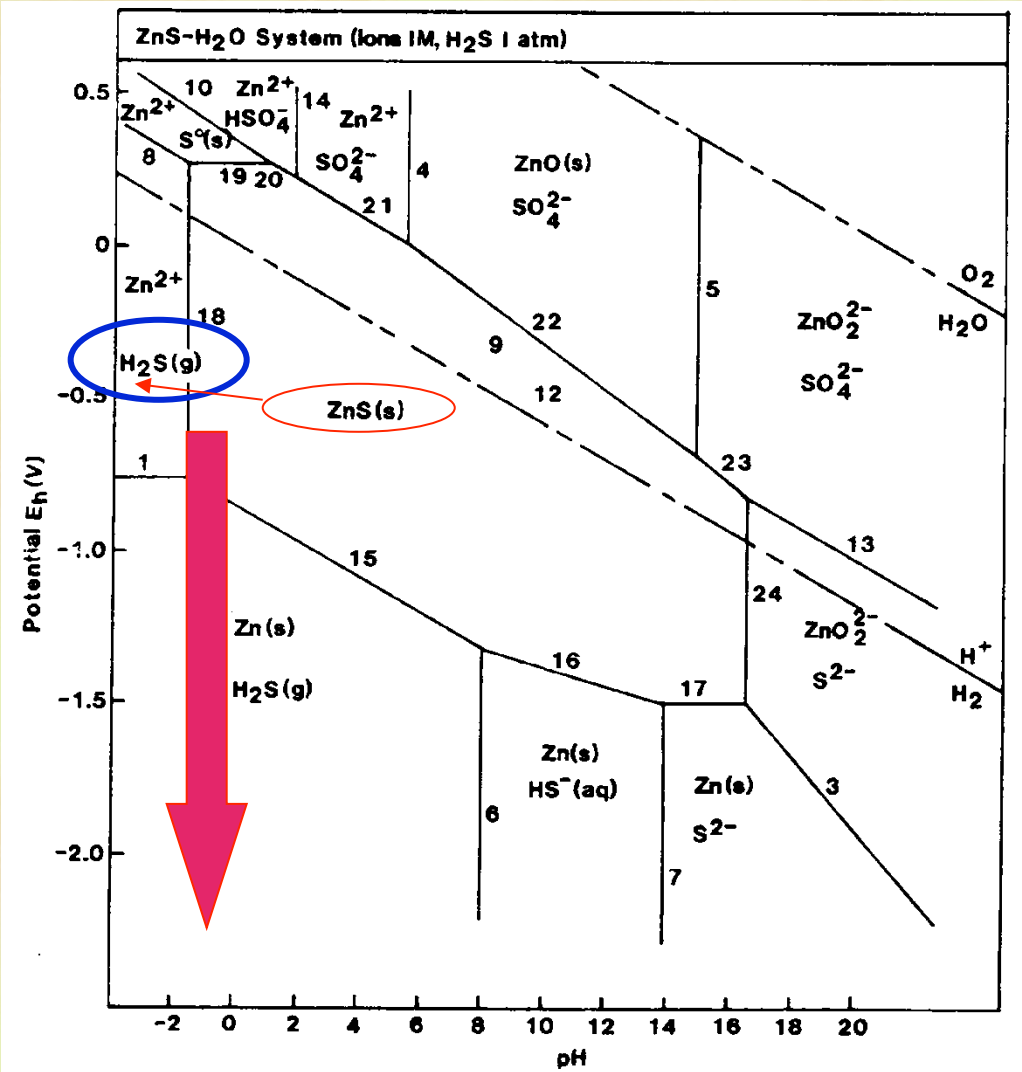
A lixiviação só ocorre em condições muito ácidas.



Minério sulfetado

Blenda ou Esfalerita
ZnS

Na lixiviação ocorre a formação de gases tóxicos.

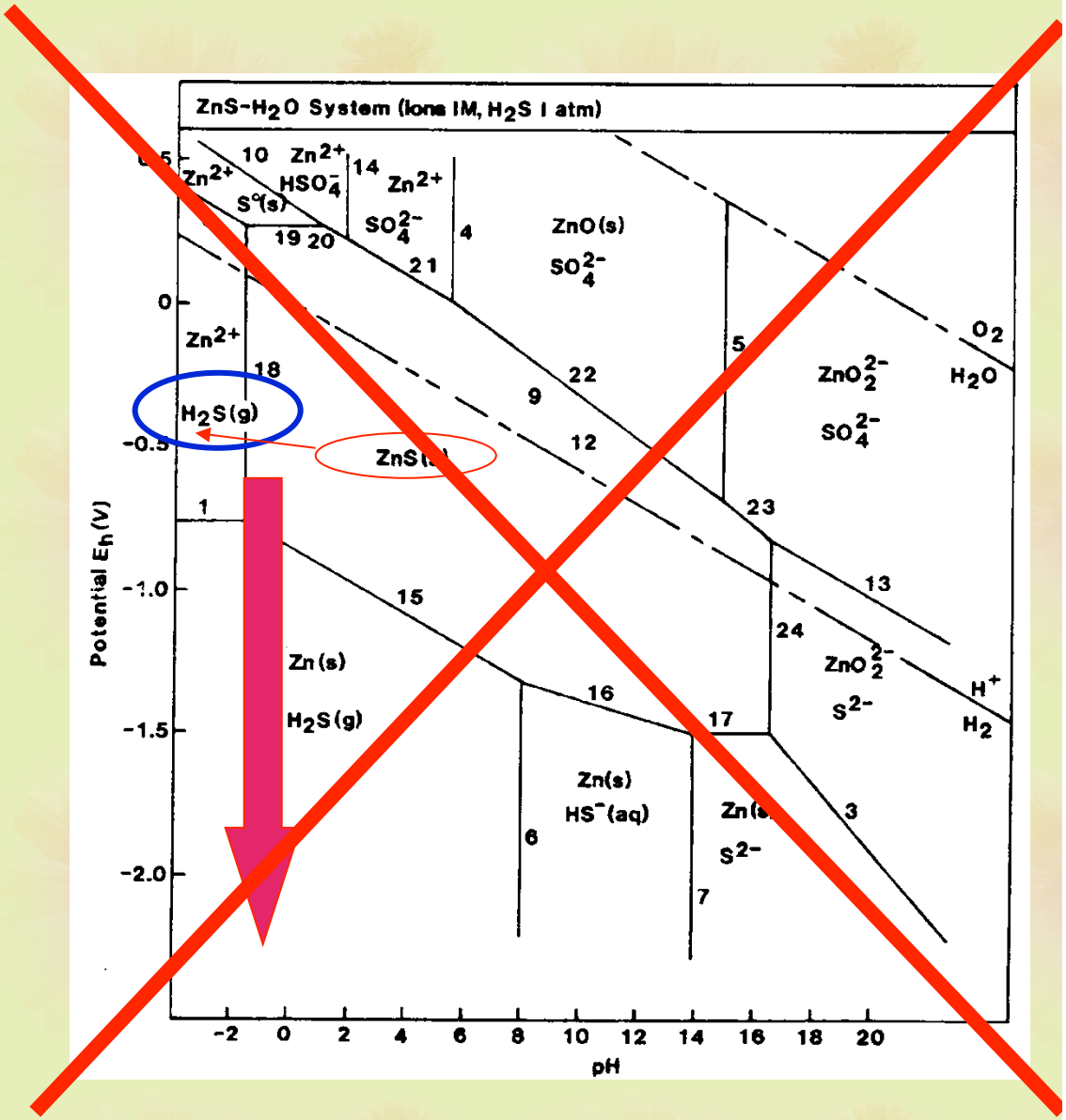


Minério sulfetado

Blenda ou Esfalerita
ZnS

Portanto, do ponto de vista prático, NÃO SE LIXIVIAM SULFETOS.

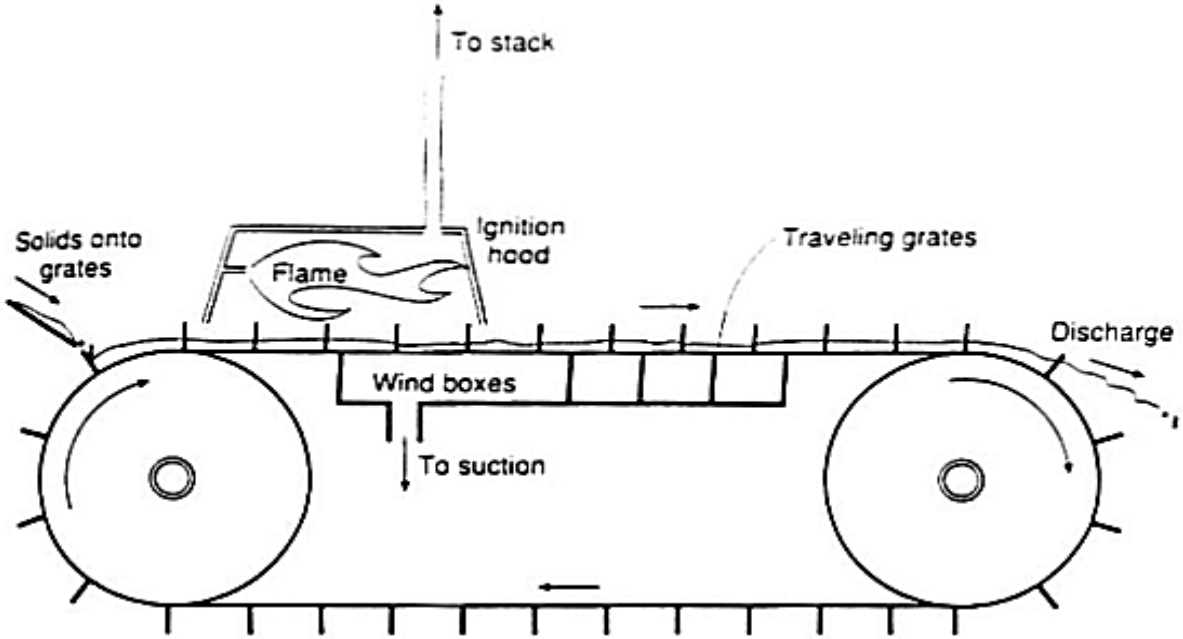
Assim, o concentrado precisa ser ustulado.



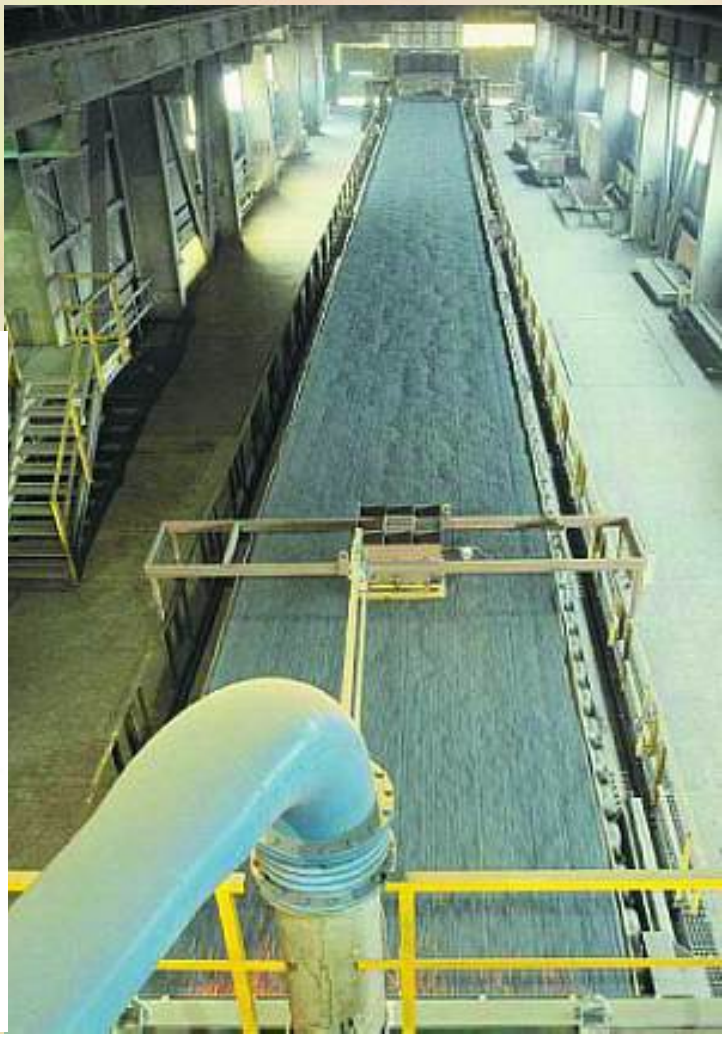
Ustulação

Passagem do ZnS para ZnO

No caso de **pirometalurgia**, faz-se uma ustulação sinterizante para se condicionar o material para o processo de redução.



Traveling grate furnace for roasting of sulfides.

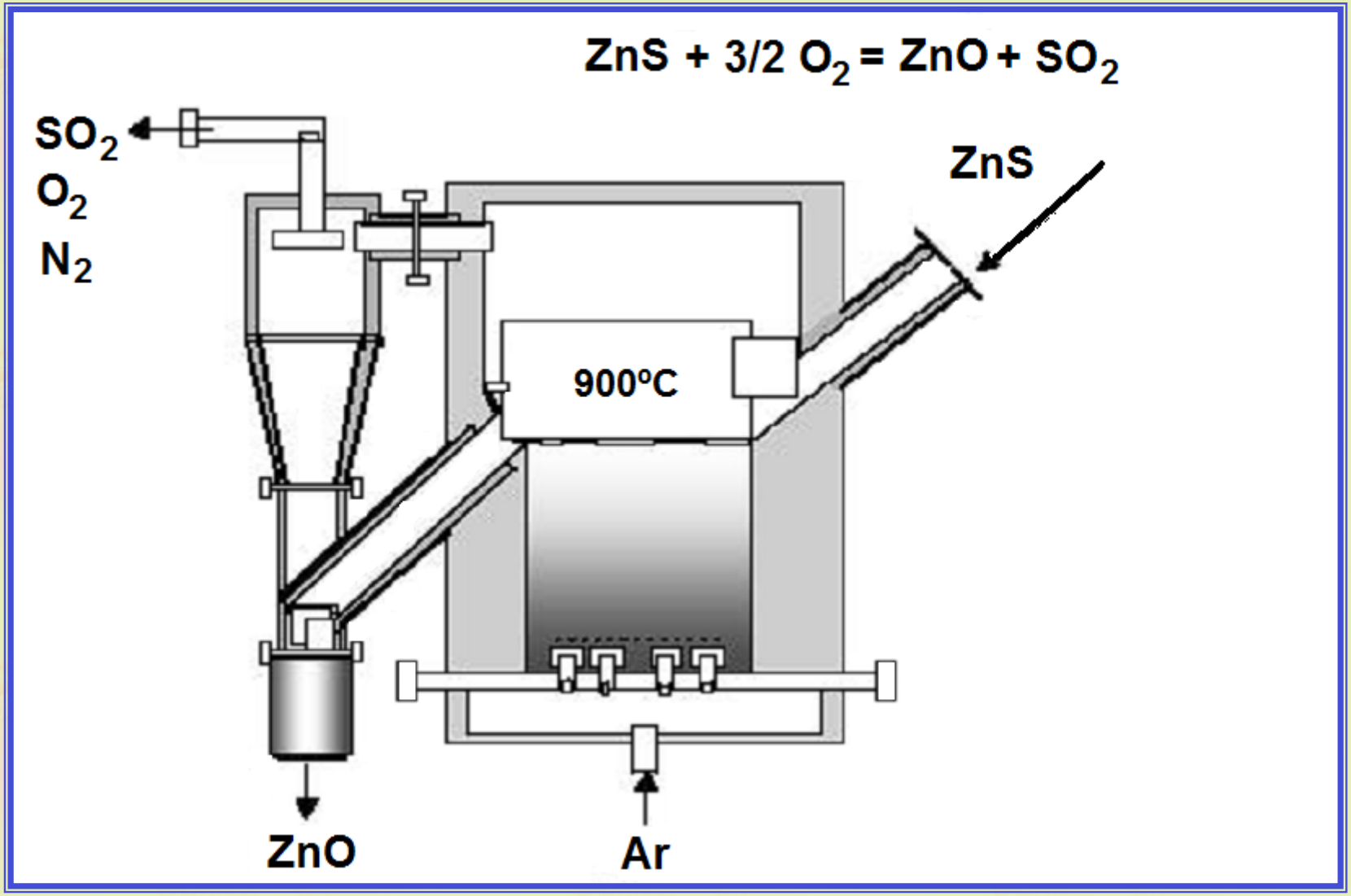


Ustulação

Passagem do ZnS para ZnO

Entretanto, em **hidrometalurgia** não se deseja aglomerar, assim normalmente são usados fornos de leito fluidizado operando entre 650-900ºC, dependendo do concentrado e do processo.

Ustulação



Ustulação

A ustulação a altas temperaturas pode levar à formação de ferritas de zinco:

$Fe_2O_3 + ZnO = ZnO.Fe_2O_3$

As ferritas são mais difíceis de lixiviar do que o ZnO.

Portanto, ou serão perdas de zinco ou então o processo deverá trabalhar em condições mais severas de lixiviação.

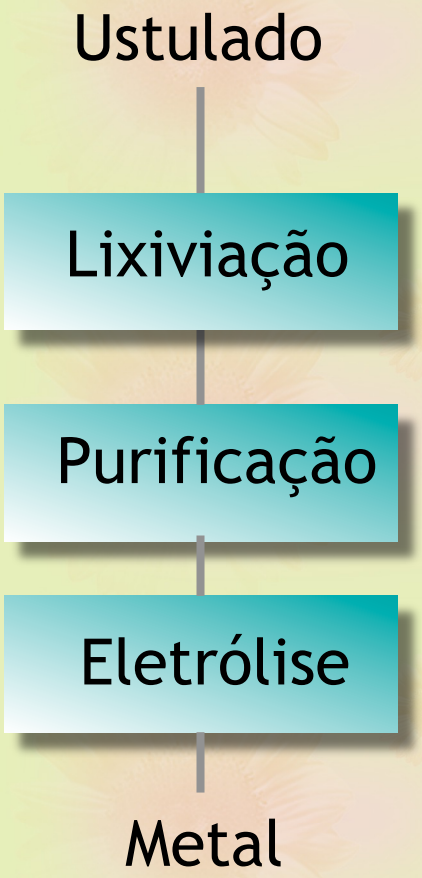
Ustulação

Fabrica de ácido sulfúrico

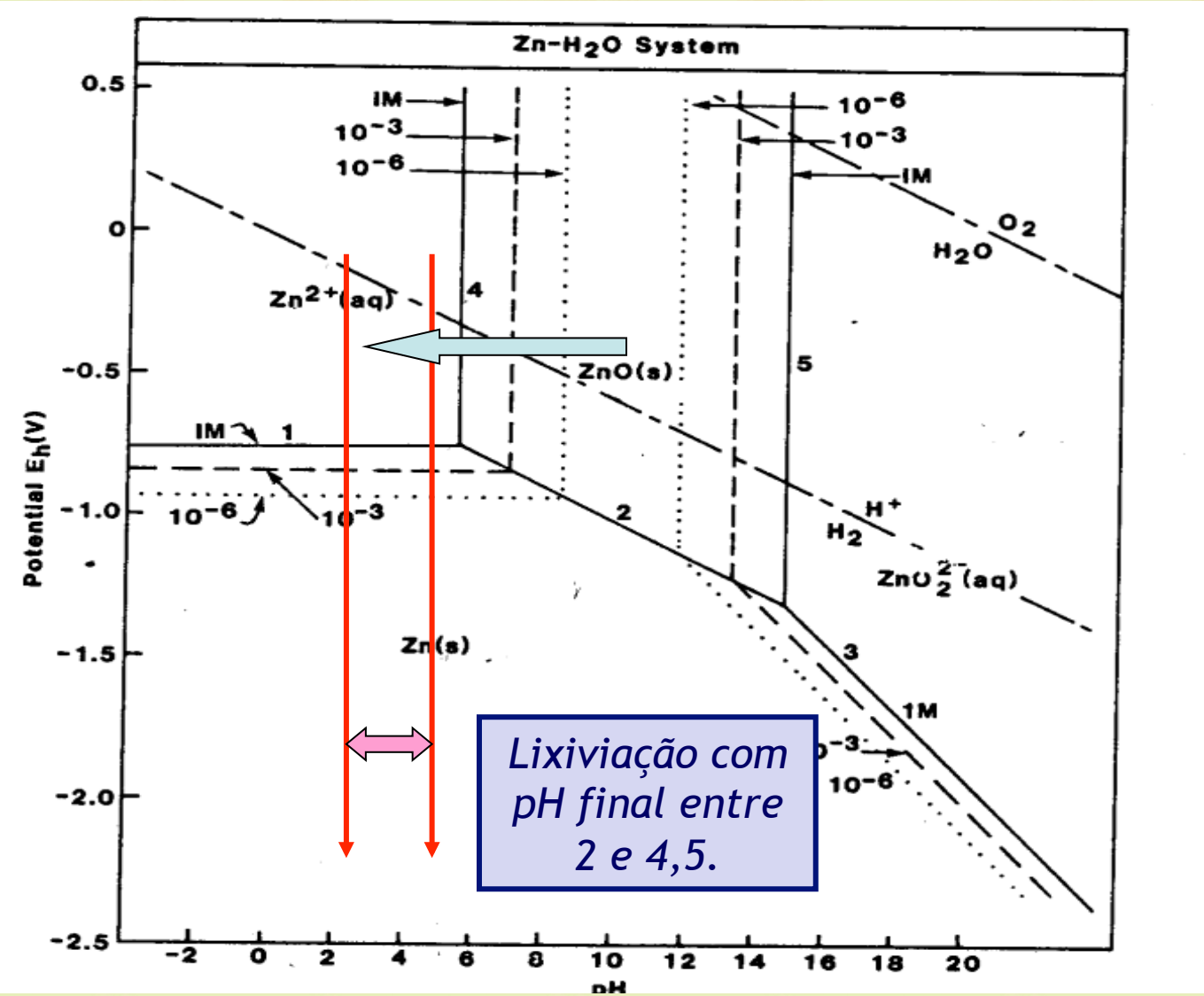
Após ser convertido em SO_3, o gás é absorvido em ácido sulfúrico diluído, para a produção de ácido sulfúrico concentrado, segundo a reação:

$$SO_{3\ (g)} + H_2O_{(aq)} \rightarrow H_2SO_{4\ (aq)}$$

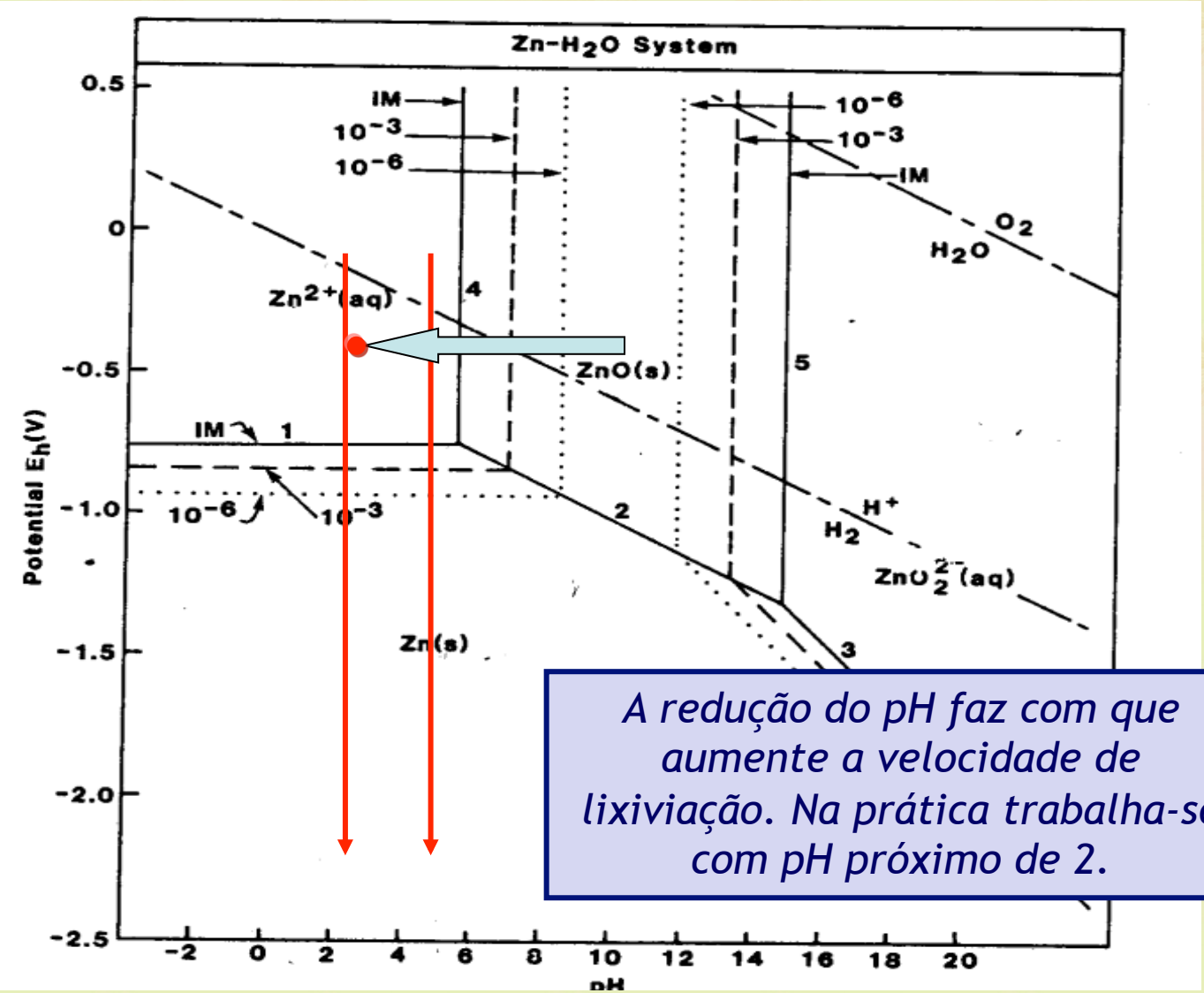
Fluxograma básico da hidrometalurgia



Lixiviação

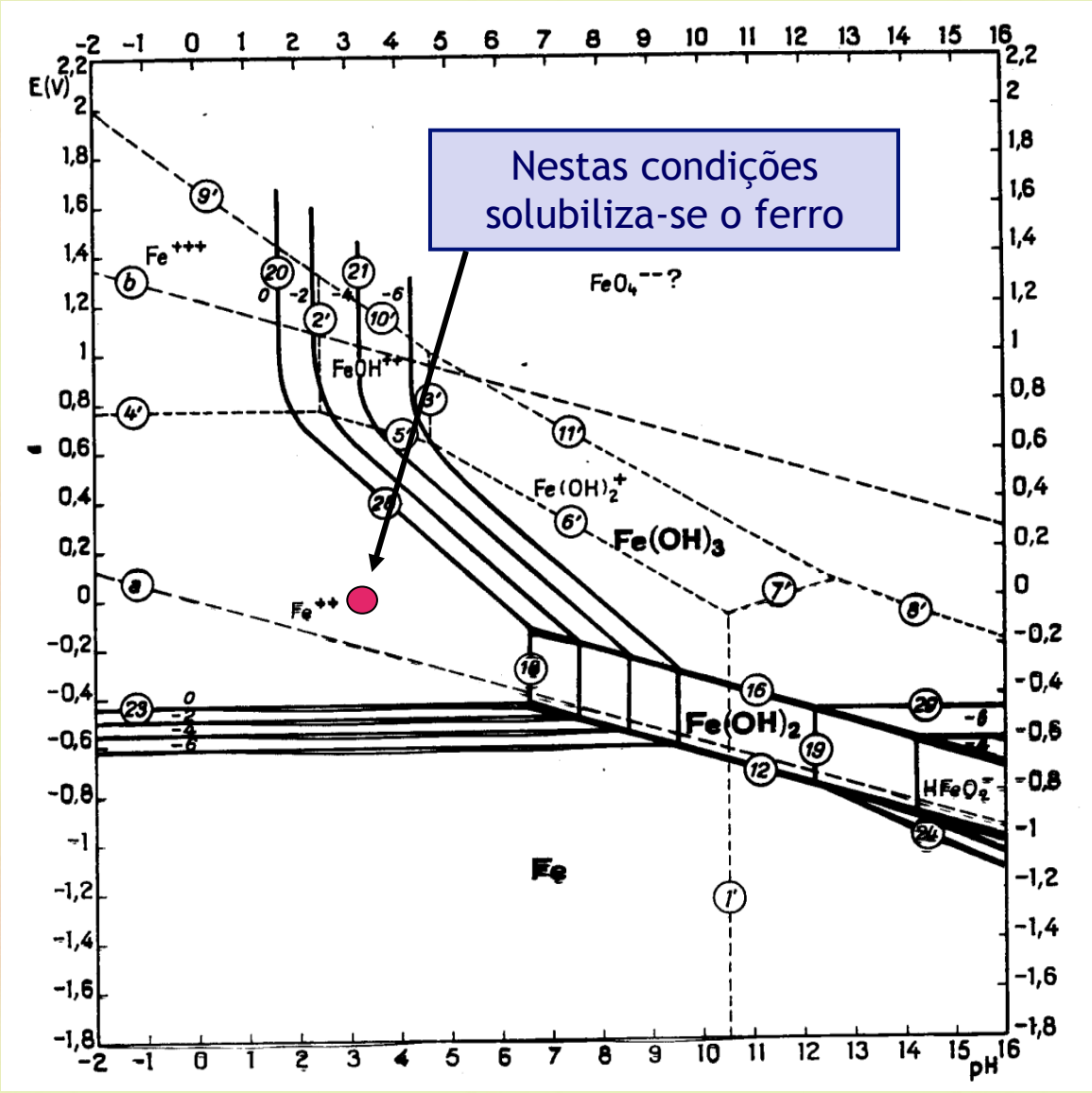

Zn-H2O System
Potential Eh(V)
pH
IM
10-3
10-6
O2
H2O
Zn2+(aq)
ZnO(s)
H+
H2
ZnO2 2-(aq)
Zn(s)
1M
1
2
3
4
5
Lixiviação com pH final entre 2 e 4,5.

Lixiviação



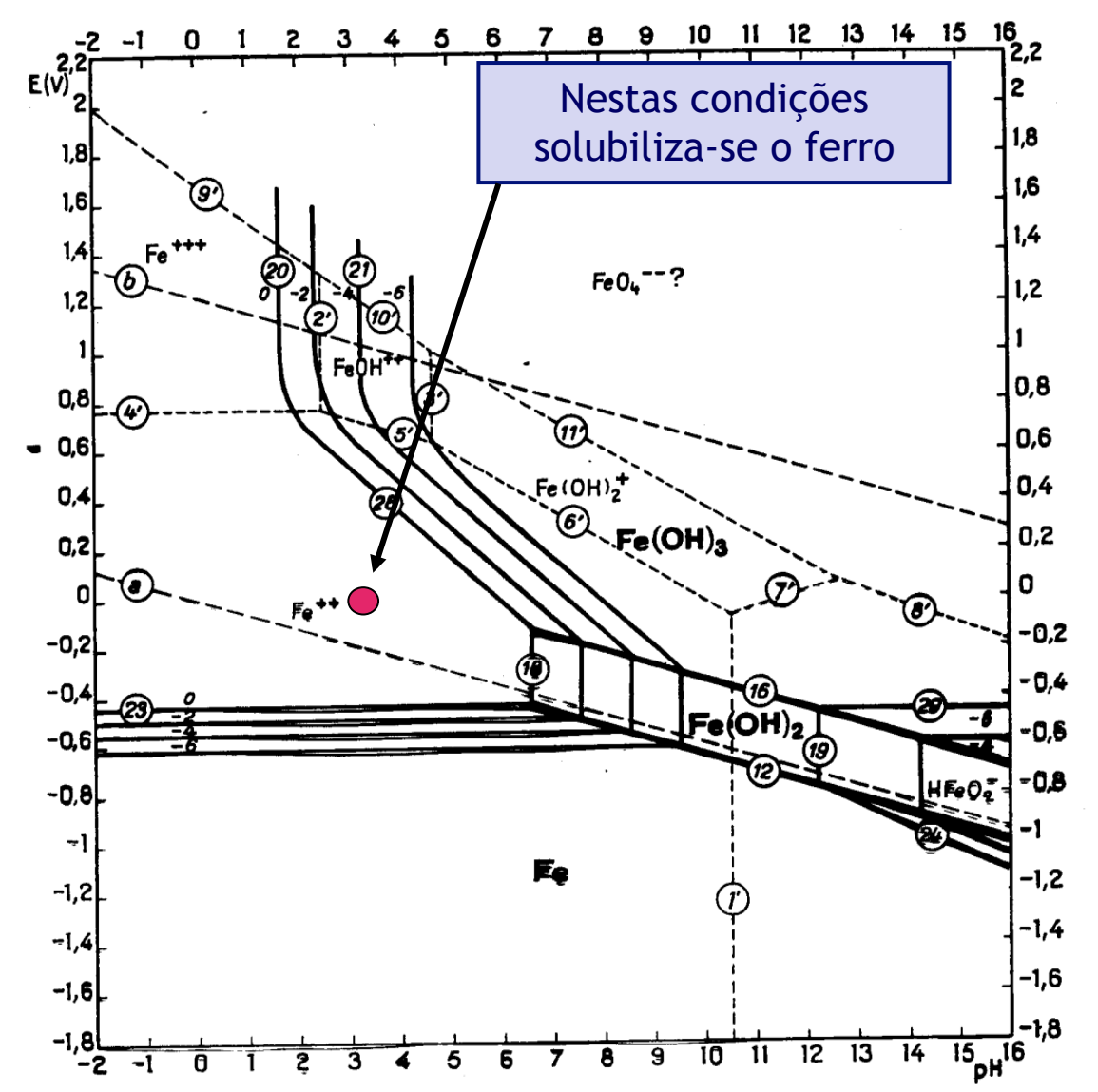
A redução do pH faz com que aumente a velocidade de lixiviação. Na prática trabalha-se com pH próximo de 2.

Lixiviação

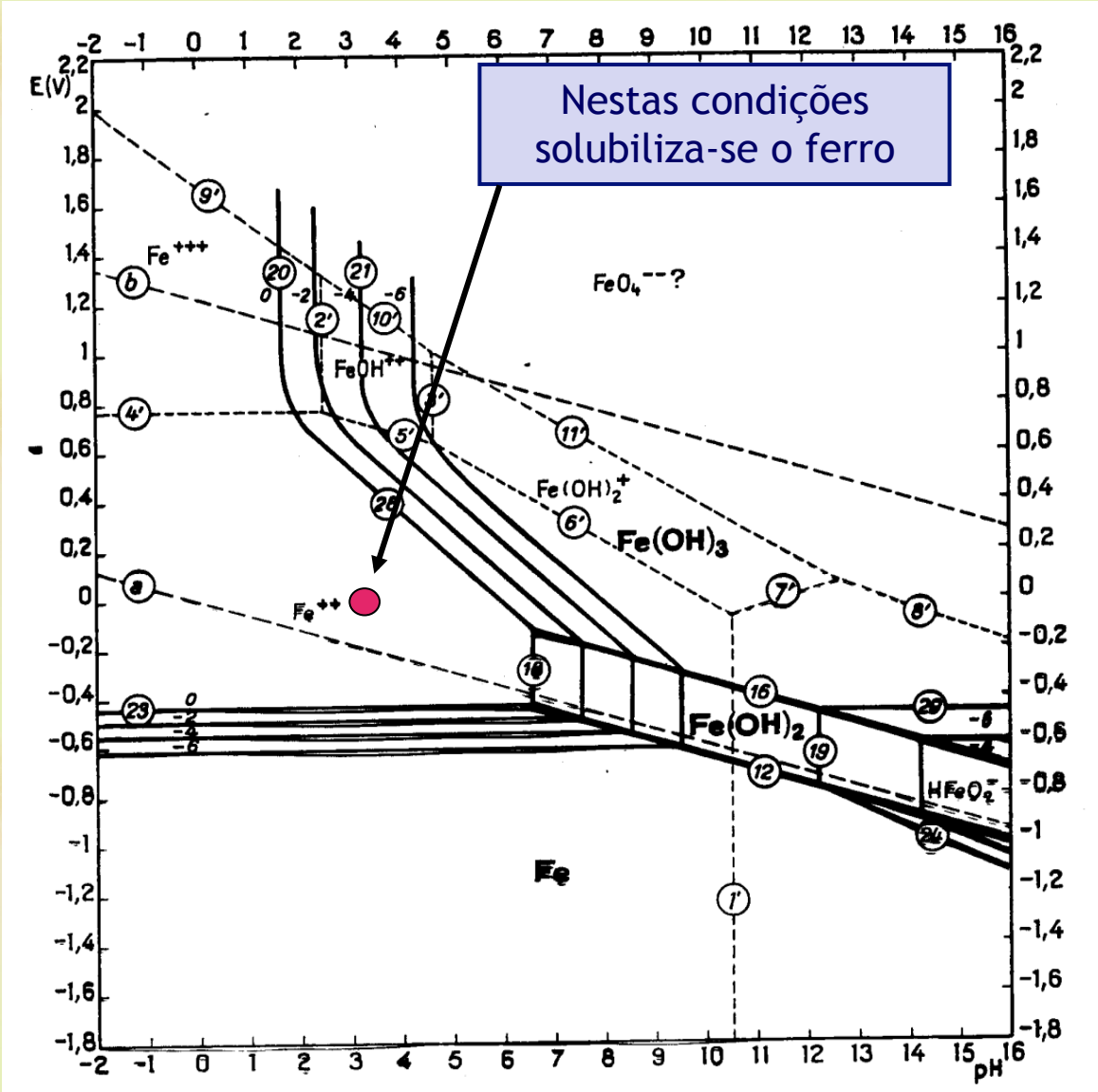

Nestas condições solubiliza-se o ferro
E(V)
pH
Fe+++
FeOH++
FeO4--?
Fe(OH)2+
Fe(OH)3
Fe++
Fe(OH)2
HFeO2-
Fe

Lixiviação

O ferro é o principal contaminante e se estiver na forma de íon ferroso, posteriormente, formará um precipitado muito difícil de filtrar, o qual inviabiliza o processo.



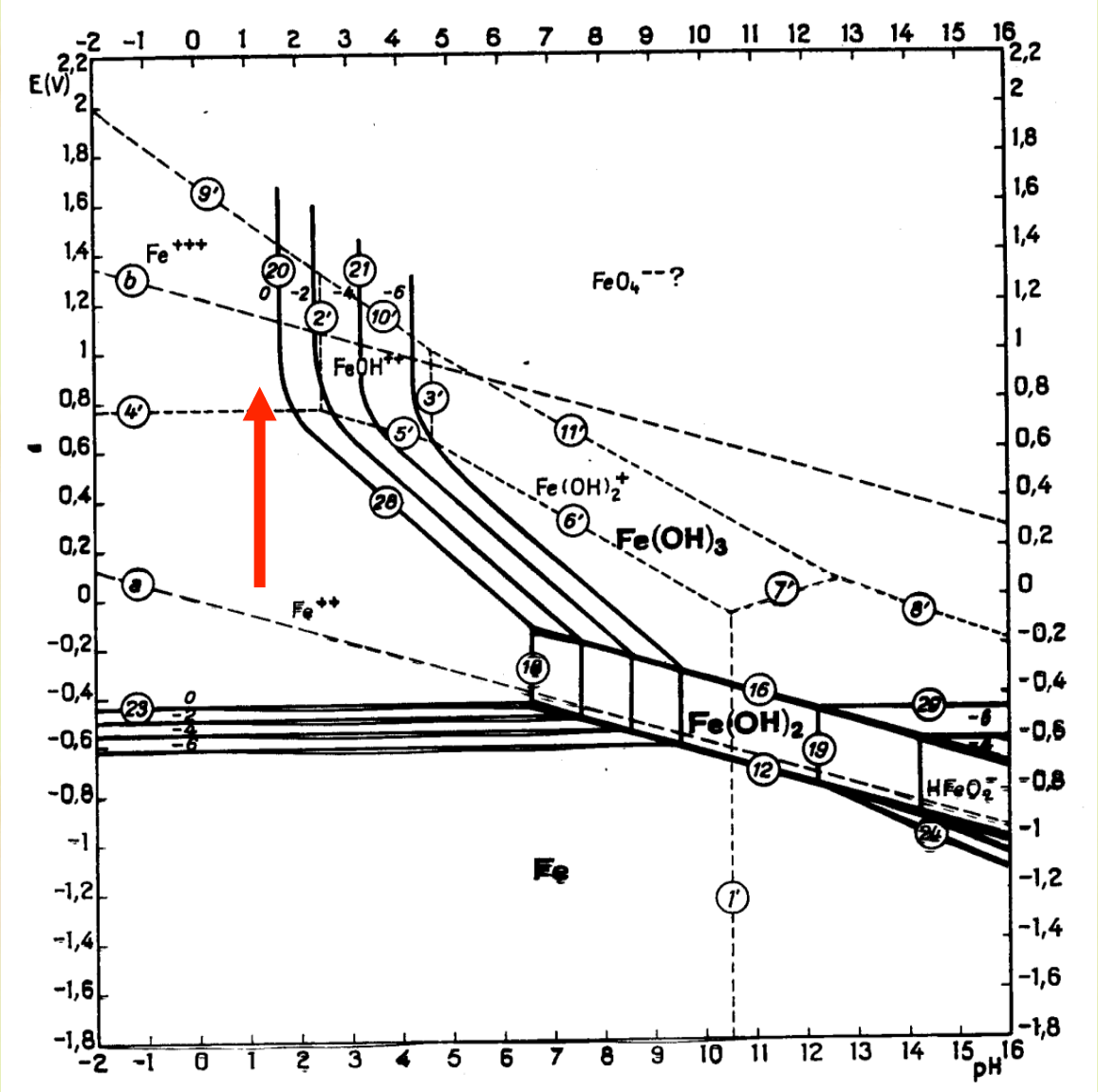
E agora, o que fazer?



Lixiviação

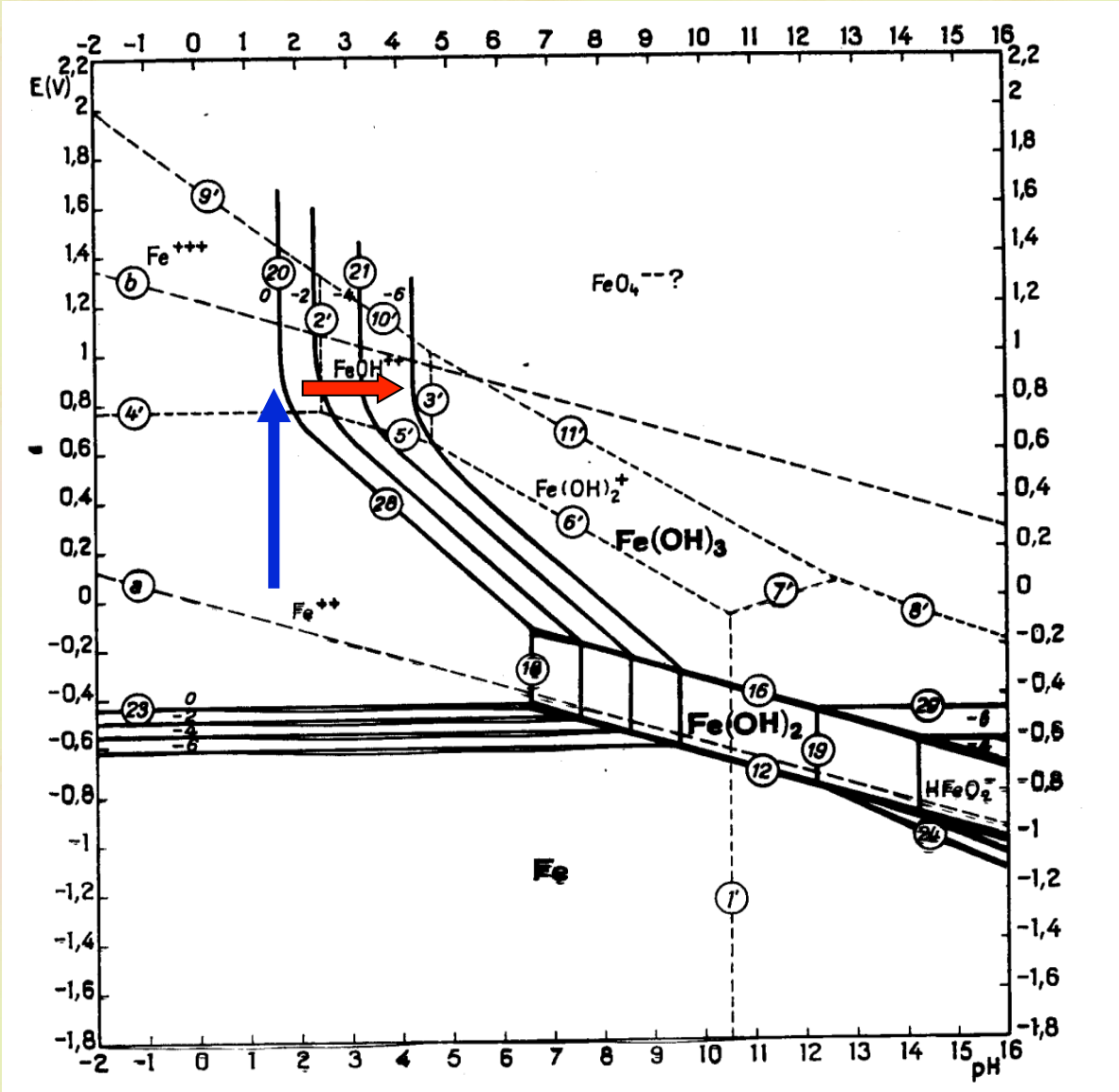
Aumentar o potencial da solução fazendo o íon ferroso passar para férrico.

Usualmente, adiciona-se minério de Mn ou MnO_2



Lixiviação

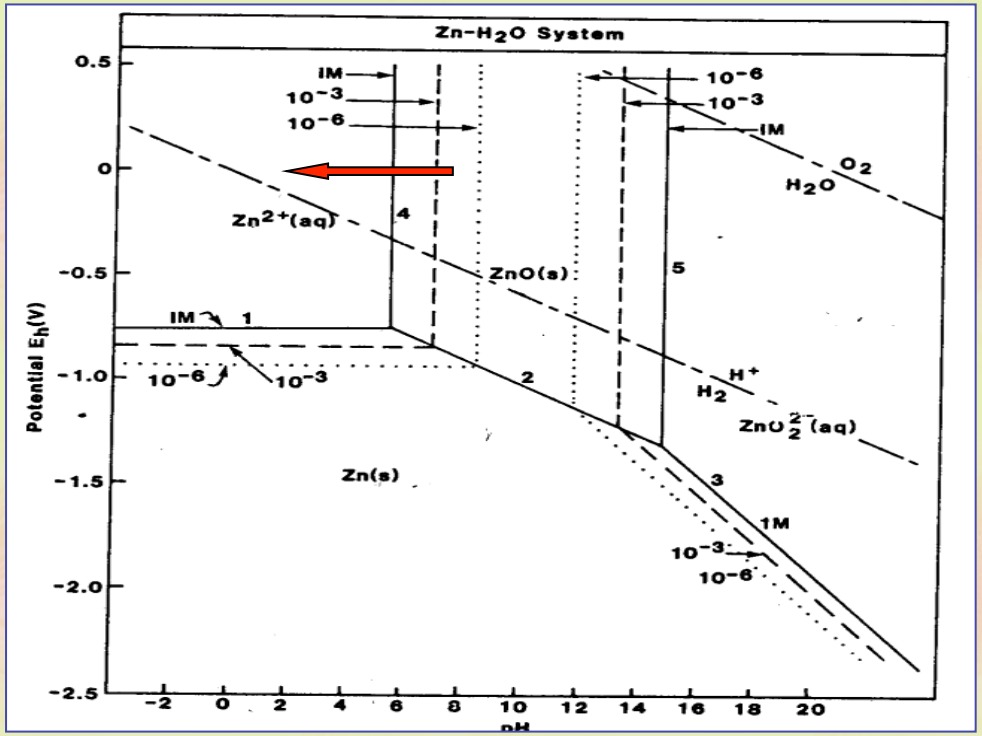
E depois aumentar o pH para 4,5 para precipitar o Fe $(OH)_3$



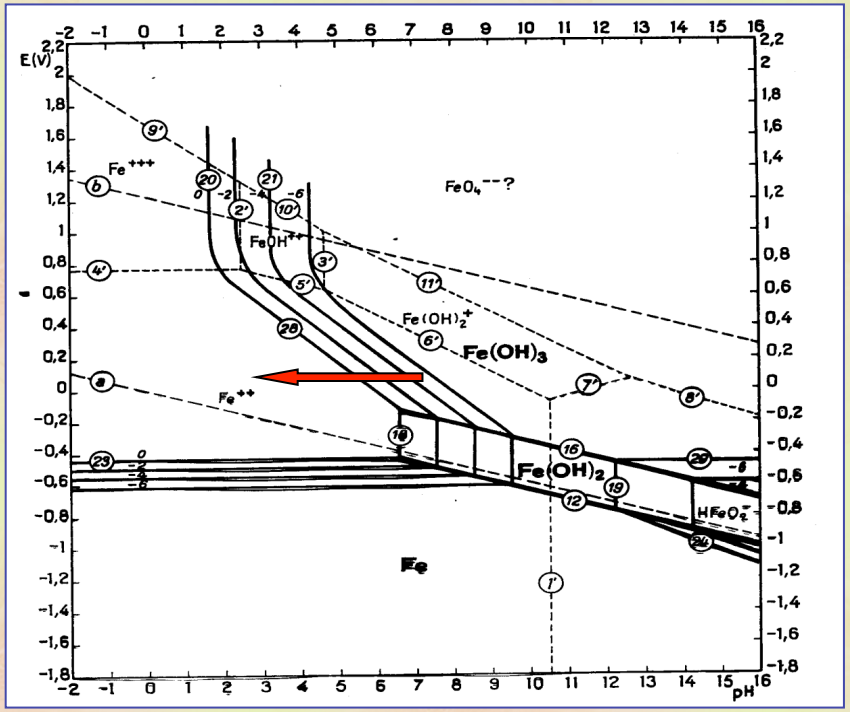
Lixiviação

O processo de lixiviação ocorre em ***duas fases***

Primeiro abaixa-se o pH



FASE ÁCIDA



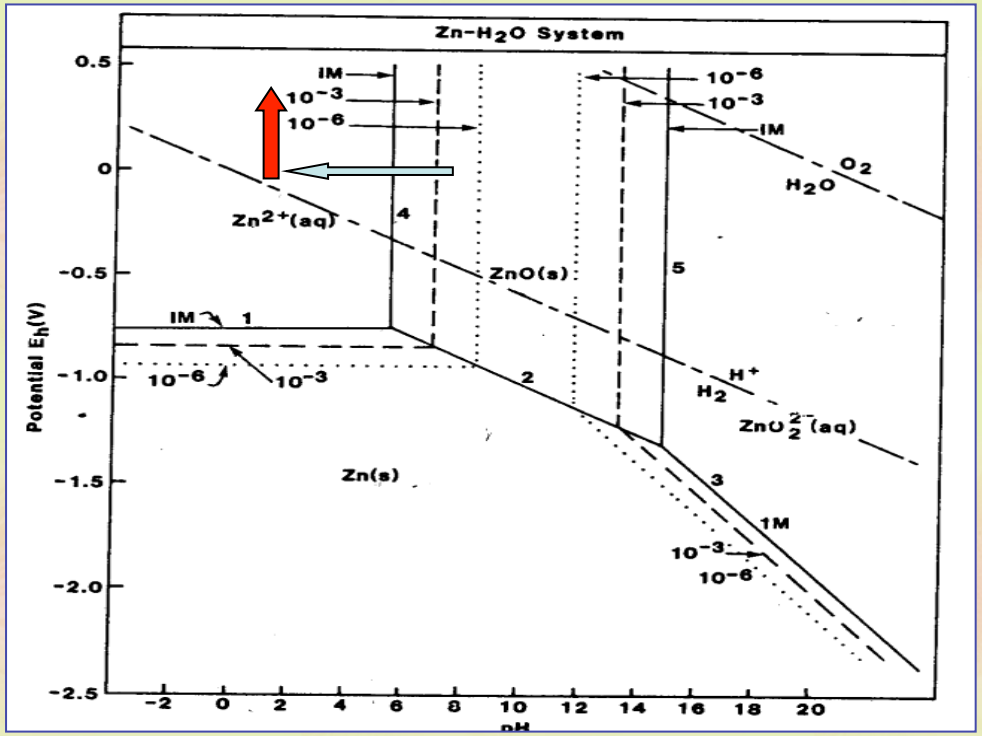
pH = 2

Lixiviação

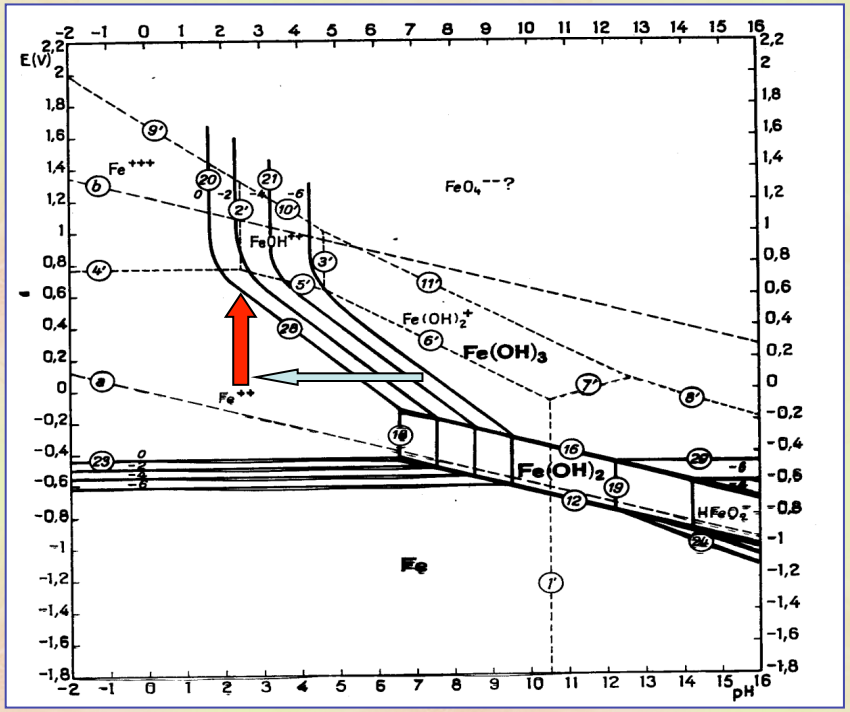
O processo de lixiviação ocorre em ***duas fases***

Primeiro abaixa-se o pH

e eleva-se o potencial



FASE ÁCIDA

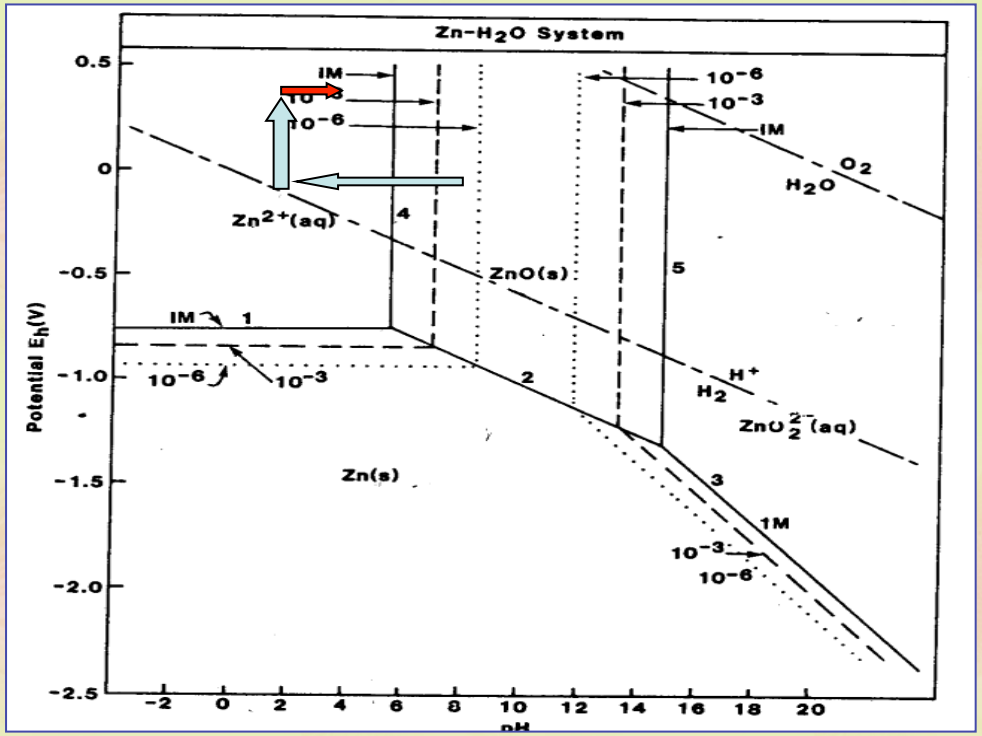


pH = 2

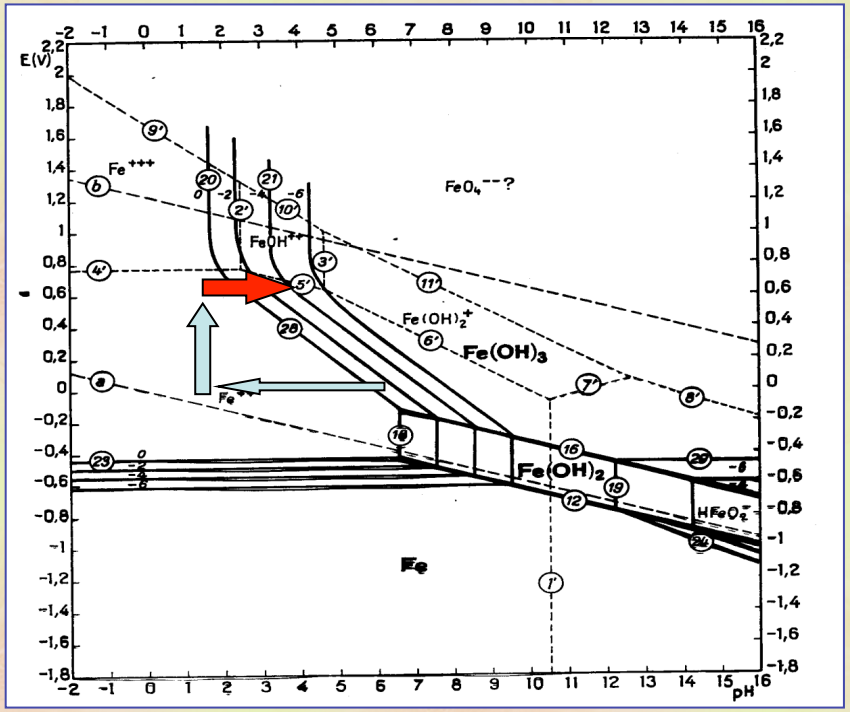
Lixiviação

Portanto, o processo de lixiviação ocorre em duas fases

Depois aumenta-se o pH para precipitar $Fe(OH)_3$



FASE NEUTRA



pH = 4,5

Lixiviação

Entretanto, o principal motivo para se aumentar o pH é o seguinte:

$E_{Zn/Zn2+} = -0,76$

$E_{H/H+} = = -0,059pH - 0,79$

Portanto, aumentando-se o pH aumenta-se a diferença entre o potencial de eletrodo do zinco e o do hidrogênio evitando a formação de H_2 na eletrólise.

Reações da lixiviação

s.e – solução exaurida
s.a – solução ácida
u - ustulado

Fase Ácida

- $ZnO(u) + H_2SO_4(s.e.) \longrightarrow ZnSO_4(s.a.) + H_2O$
- $FeO(u) + H_2SO_4(s.e.) \longrightarrow FeSO_4(s.a.) + H_2O$
- $Fe_2O_3(u) + 3\ H_2SO_4(s.e.) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(s.a.) + H_2O$
- $ZnSO_4(u) + H_2O \longrightarrow ZnSO_4(s.a.) + H_2O$
- $As_2O_3(u) + 3H_2O \longrightarrow 2As(OH)_3(s.a.)$
- $Sb_2O_3(u) + 3H_2O \longrightarrow 2Sb(OH)_3(s.a.)$
- $2FeSO_4(s.a.) + 2H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(s.a.) + MnSO_4(s.a.) + H_2O$

Reações da lixiviação

s.n – solução neutra
s.a – solução ácida
u - ustulado

Fase Neutra

Lixiviação

H_2SO_4 (s.a.) + $Ca(OH)_3$ ⟶ $CaSO_4$(insolúvel) + $2H_2O$

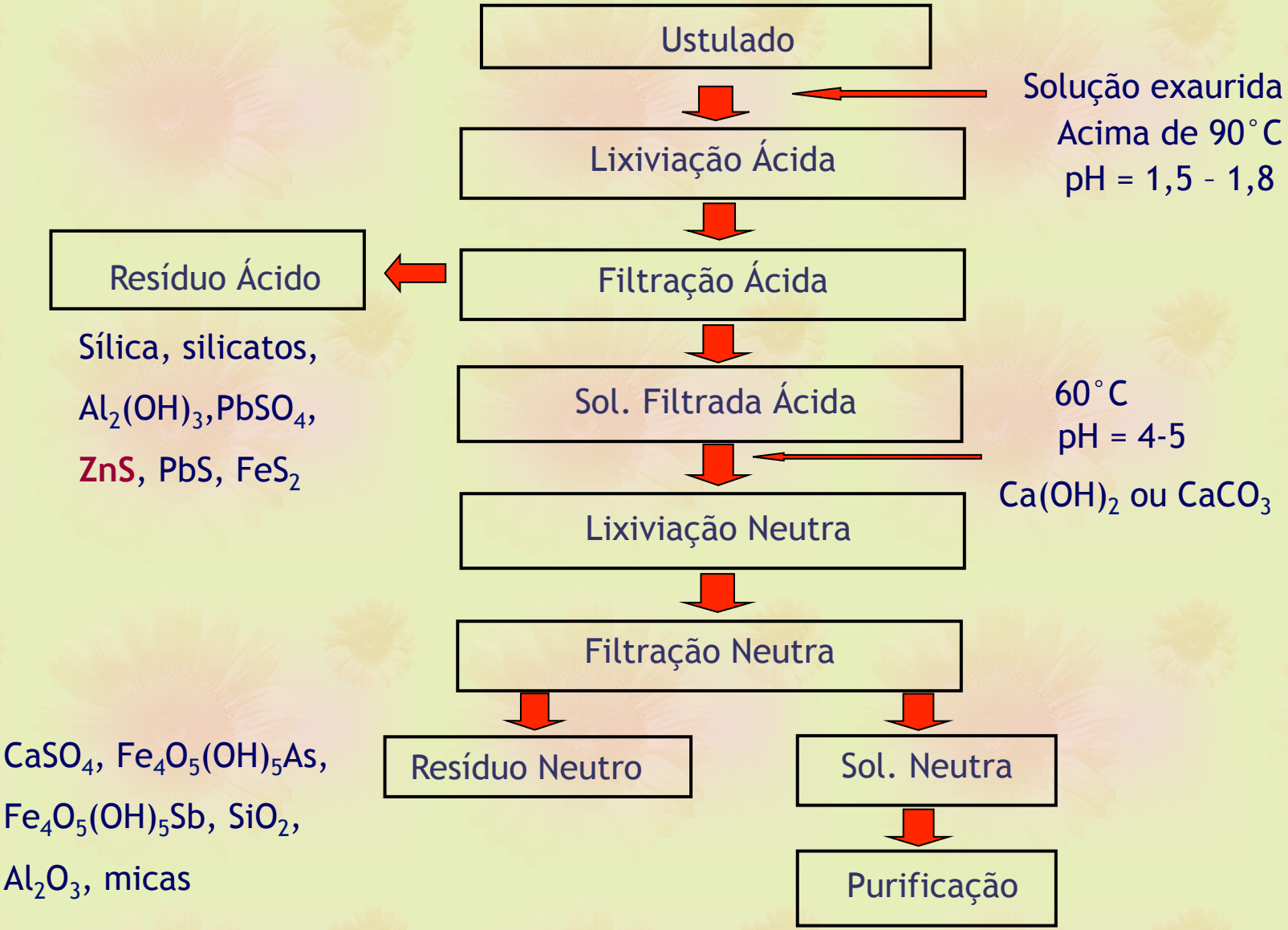
$Fe_2(SO_4)$(s.a.) + $Ca(OH)_2$ ⟶ $2Fe(OH)_3$ + $3CaSO_4$ (insolúvel)

Lixiviação

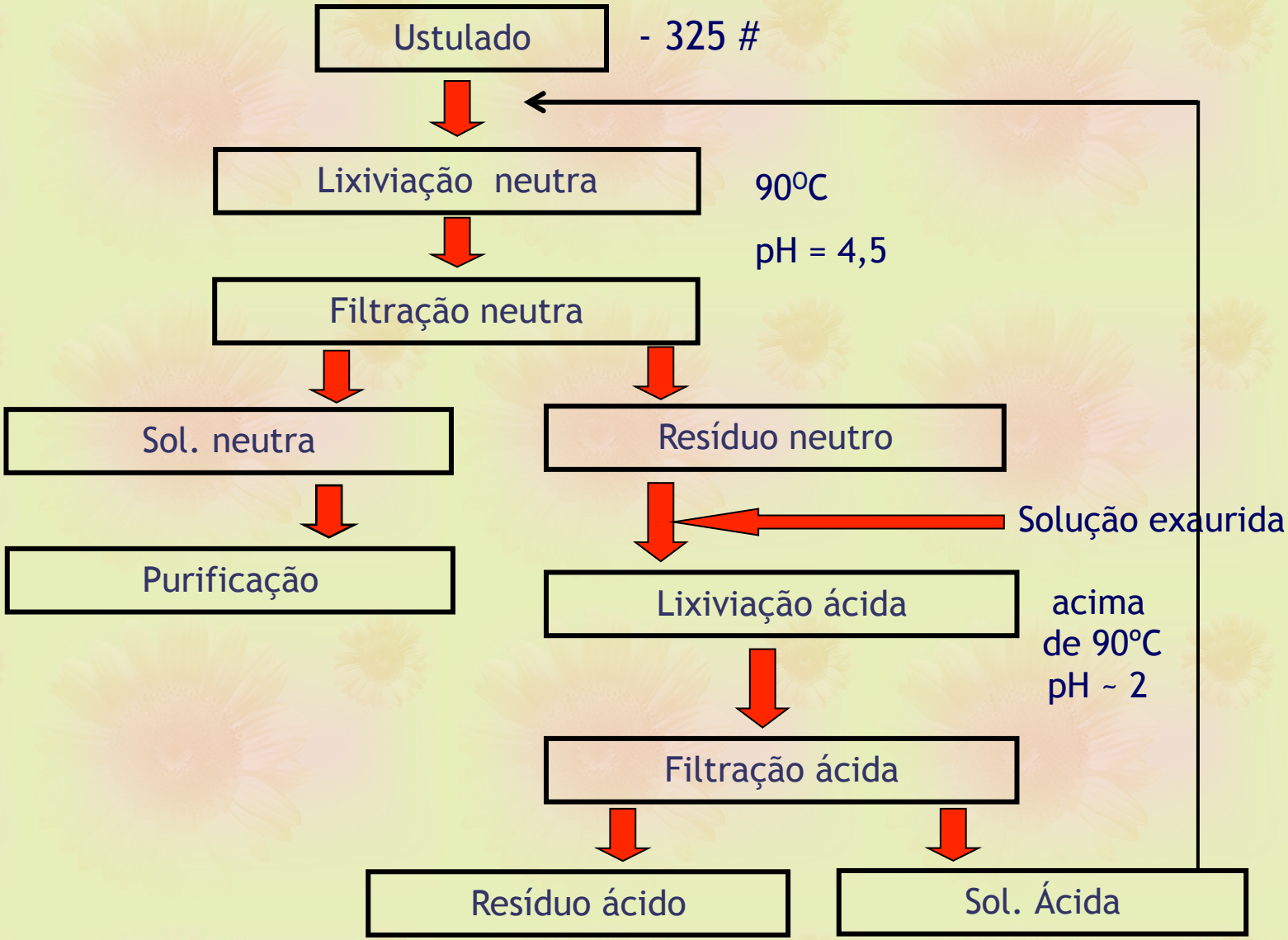
H_2SO_4(s.a.) + ZnO(u,excesso) ⟶ $ZnSO_4$(s.n.) + H_2O

$Fe_2(SO_4)_3$(s.a.) + 3ZnO(u) + $3H_2O$ ⟶ $2Fe(OH)_3$ + $3ZnSO_4$(s.n.)

Fluxograma de lixiviação
Variante simples



Fluxograma de lixiviação
Variante convencional



Precipitação da jarosita

Jarosita - $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$

Vantagens com relação ao $Fe(OH)_3$

- Mais denso
- Mais fácil filtração

Precipitação da jarosita

Reação de formação da jarosita de amônia

$$3\ Fe_2(SO_4)_3 + 10\ H_2O + 2\ \mathbf{NH_4OH}$$

$$\Downarrow$$

$$\mathbf{(NH_4)_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4} + 5\ H_2SO_4$$

(Jarosita)

Minério silicatado

Willemita $ZnSiO_4$

Calamina ou Hemimorfita $2ZnO.SiO_2.H_2O$

Smithzonita $ZnCO_3$

A metalurgia primária do concentrado sulfetado difere da do concentrado silicatado basicamente por causa dos teores de Magnésio, de carbonatos e da possibilidade de formação de silica gel durante a lixiviação.

Minério silicatado

- Tratamento do Mg
- Lixiviação dos Carbonatos
- Lixiviação do Silicato de Zn

Minério silicatado

- Tratamento do Mg
- Lixiviação dos Carbonatos
- Lixiviação do Silicato de Zn

Esta etapa tem como o objetivo lixiviar parte do magnésio contido no concentrado silicatado.

Autoclave
Solubilização do carbonato de Mg

$$CaCO_3 + ZnSO_4 + 3\ H_2O = CaSO_4.2\ H_2O + Zn(OH)_2 + CO_2$$

$$MgCO_3 + ZnSO_4 + 3\ H_2O = MgSO_4.2\ H_2O + Zn(OH)_2 + CO_2$$

Minério silicatado

- Tratamento do Mg
- Lixiviação dos Carbonatos
- Lixiviação do Silicato de Zn

Esta etapa consiste em lixiviar os carbonatos contidos no concentrado silicatado.

$$MeCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MeSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Onde Me = Ca, Mg, Zn, etc

Minério silicatado

- Tratamento do Mg
- Lixiviação dos Carbonatos
- Lixiviação do Silicato de Zn

Esta etapa consiste na lixiviação do silicato de zinco, $ZnSiO_4$

Purificação

Cátions	Potencial	Efeito no catodo	Efeito sobre a sobretensão	Efeito na eficiência de corrente
Al- K - Na - Mn -Mg	Menor	Não codeposita	Não	Não afeta
Cd - Pb	Maior	Co-depositam	Não	Não afeta
Fe - Co -Ni	Maior	Co-depositam	Diminuem	Diminuem
As-Sb-Cu-V-Ge	Maior	Co-depositam	Diminuem muito	Diminuem fortemente

Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)
Au^{3+}	+1,50
Pd^{2+}	+0,99
Ag^{+}	+0,80
Hg^{2+}	+0,79
Cu^{2+}	+0,34
H^{+}	0
Pb^{2+}	-0,13
Ni^{2+}	-0,25
Co^{2+}	-0,28
Fe^{2+}	-0,44
Cr^{3+}	-0,74
Zn^{2+}	-0,76
Mn^{2+}	-1,18
Ti^{2+}	-1,43
U^{4+}	-1,50
Zr^{4+}	-1,53
Al^{3+}	-1,66
Th^{4+}	-1,9
Mg^{2+}	-2,37
Ca^{2+}	-2,87

Por que purificar a solução?

Purificação

Cementação

- Substituição de um íon metálico em solução (M^+) por um metal menos nobre (Me)

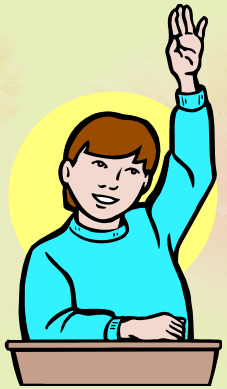
$$Me(s) + M^+(aq) = Me^+(aq) + M(s)$$

- A eficiência do processo depende diretamente da diferença de nobreza entre os metais envolvidos na reação.

Purificação

Cementação

Como eliminar cobre de uma solução de sulfato de zinco?



Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)
Au^{3+}	+1,50
Pd^{2+}	+0,99
Ag^{+}	+0,80
Hg^{2+}	+0,79
Cu^{2+}	+0,34
H^{+}	0
Pb^{2+}	-0,13
Ni^{2+}	-0,25
Co^{2+}	-0,28
Fe^{2+}	-0,44
Cr^{3+}	-0,74
Zn^{2+}	-0,76
Mn^{2+}	-1,18
Ti^{2+}	-1,43
U^{4+}	-1,50
Zr^{4+}	-1,53
Al^{3+}	-1,66
Th^{4+}	-1,9
Mg^{2+}	-2,37
Ca^{2+}	-2,87

Purificação

Cementação

Adicionando um metal menos nobre. Nas usinas de zinco isso é feito adicionando-se pó de zinco.

$Zn(s) + Cu^{+2}(aq) = Zn^{+2}(aq) + Cu(s)$

Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)
Au^{3+}	+1,50
Pd^{2+}	+0,99
Ag^{+}	+0,80
Hg^{2+}	+0,79
Cu^{2+}	+0,34
H^{+}	0
Pb^{2+}	-0,13
Ni^{2+}	-0,25
Co^{2+}	-0,28
Fe^{2+}	-0,44
Cr^{3+}	-0,74
Zn^{2+}	-0,76
Mn^{2+}	-1,18
Ti^{2+}	-1,43
U^{4+}	-1,50
Zr^{4+}	-1,53
Al^{3+}	-1,66
Th^{4+}	-1,9
Mg^{2+}	-2,37
Ca^{2+}	-2,87

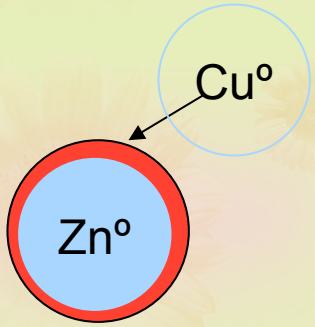
Purificação
Cementação

Eliminação das impurezas que prejudicam o processo de redução eletrolítica.

As,Sb,Co,Cu,Ni,Cd,Ge,Te,In, entre outros

Baseia-se na reação das impurezas formando compostos estáveis que precipitam, para condições de temperatura e pH bem definidas.

Refino com Zn em pó



precipitação: $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$

$Cd^{2+} + Zn = Cd + Zn^{2+}$

Purificação
Cementação

Refino com Zn em pó

precipitação: $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$

$Cd^{2+} + Zn = Cd + Zn^{2+}$

A precipitação pode ser seletiva

$$Cu^{2+} + Cd = Cu + Cd^{2+}$$

Portanto, o cobre tende a ser removido primeiro e assim por diante.

Purificação

Cementação

Uma solução encontra-se contaminada com cobre. Qual elemento você escolheria para fazer a cementação, supondo que você não possa usar zinco?

Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)
Au^{3+}	+1,50
Pd^{2+}	+0,99
Ag^{+}	+0,80
Hg^{2+}	+0,79
Cu^{2+}	+0,34
H^{+}	0
Pb^{2+}	-0,13
Ni^{2+}	-0,25
Co^{2+}	-0,28
Fe^{2+}	-0,44
Cr^{3+}	-0,74
Zn^{2+}	-0,76
Mn^{2+}	-1,18
Ti^{2+}	-1,43
U^{4+}	-1,50
Zr^{4+}	-1,53
Al^{3+}	-1,66
Th^{4+}	-1,9
Mg^{2+}	-2,37
Ca^{2+}	-2,87

Purificação

Cementação

Todos elementos abaixo do cobre podem ser usados para precipitar o cobre, no caso da metalurgia do zinco usa-se o próprio zinco, normalmente o ferro (limalha) é usado como agente para precipitar o cobre por ser o mais barato.

O ferro reage com o cobre e deposita cobre sobre as partículas de ferro (cor avermelhada)

Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)
Au^{3+}	+1,50
Pd^{2+}	+0,99
Ag^{+}	+0,80
Hg^{2+}	+0,79
Cu^{2+}	+0,34
H^{+}	0
Pb^{2+}	-0,13
Ni^{2+}	-0,25
Co^{2+}	-0,28
Fe^{2+}	-0,44
Cr^{3+}	-0,74
Zn^{2+}	-0,76
Mn^{2+}	-1,18
Ti^{2+}	-1,43
U^{4+}	-1,50
Zr^{4+}	-1,53
Al^{3+}	-1,66
Th^{4+}	-1,9
Mg^{2+}	-2,37
Ca^{2+}	-2,87

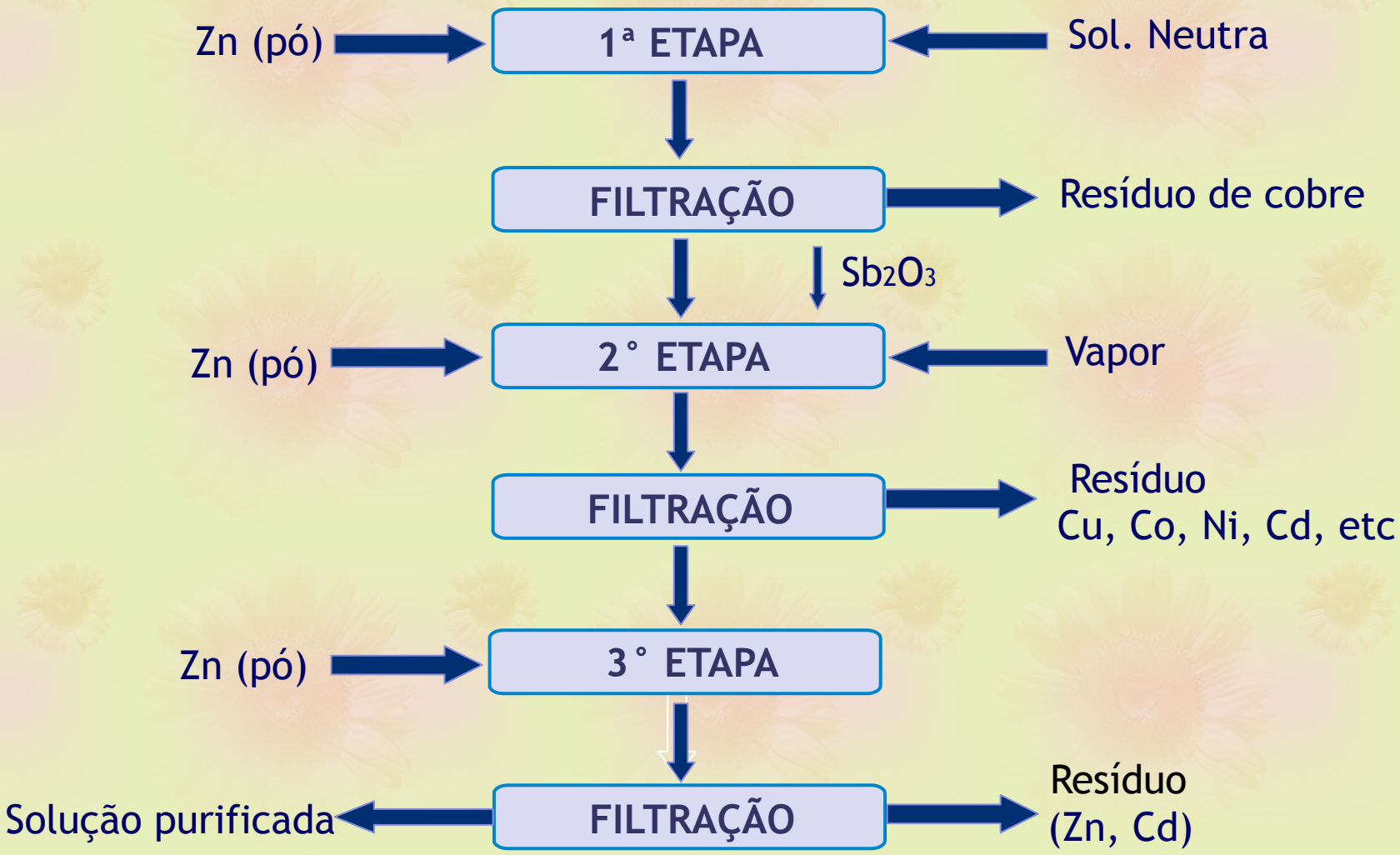
Purificação

Elevando-se a temperatura diminui-se o teor de O_2 dissolvido e aumenta-se a velocidade das reações de precipitação.

dissolução: $M + 2H^+ + 1/2\ O_2 = M^{2+} + H_2O$

Purificação

Adições de Tartarato de antimônio e potássio ou trióxido de antimônio ou arsênico favorecem a precipitação de compostos estáveis do cobalto, níquel e cobre.

É necessário ter-se cobre em solução, 150 a 400 ppm, para favorecer a dissolução do aditivo.

Fluxograma do processo de purificação