

Recuperação de zinco a partir de resíduos de galvanização

Edwin Auza Villegas, MSc; PhD *

1. INTRODUÇÃO
2. ZINCO SECUNDÁRIO
3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO
4. MÉTODO EXPERIMENTAL
5. CONCLUSÕES
6. BIBLIOGRAFIA

* Professor Adjunto ao Depto. de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFMG

Resumo

Sucatas de zinco fundido e resíduos de galvanização representam duas das maiores fontes de zinco secundário em todo o mundo. Estima-se que países altamente industrializados tais como E.U.A. e Rússia recuperam eficientemente uma grande parte do zinco rejeitado nestes materiais.

Os métodos usados para o processamento destes resíduos são diversos e por sua natureza podem ser classificados como métodos mecânicos, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. Os métodos mecânicos geralmente são de baixa eficiência e requerem de equipamento pesado não apto para trabalhos de laboratório. Por outra parte, nesta época de crise energética os

custos de processamentos pirometalúrgicos, muitas vezes, são antieconômicos e proibitivos.

Durante o presente trabalho foi pesquisada a alternativa hidrometalúrgica como instrumento potencial para a recuperação econômica do zinco a partir de resíduos tanto sólidos quanto líquidos provenientes da indústria de galvanização.

Os resultados experimentais obtidos são analisados em termos de curvas de extração do metal em função de parâmetros de laboratório importantes tais como tipo e concentração dos solventes, temperatura e tempos de residência.

Embora não foi ainda feito um estudo econômico, os resultados são, em geral, prometedores com recuperações de até 99%.

1. Introdução

O crescente consumo de toda espécie de matéria prima devido ao rápido processo de industrialização, torna crescente a preocupação com o possível esgotamento das reservas minerais aproveitáveis num curto espaço de tempo. Além disso, a consciência ecológica que aos poucos se desenvolve, leva à preocupação de se recuperar tanto valores metálicos quanto reagentes químicos presentes em rejeitos industriais antes destes serem lançados no ambiente.

O desenvolvimento da tecnologia de recuperação de resíduos, torna-se, então, extremamente importante, merecendo a atenção especial dos órgãos responsáveis por pesquisas tecnológicas no mundo todo. Em países altamente industrializados o tratamento de rejeitos industriais constitui um fator importante para a estabilidade da indústria metalúrgica. Na atualidade a tecnologia de produção de metais a partir de fontes secundárias está solidamente estabelecida em países como Estados Unidos, Canadá, Rússia e alguns países da Europa (1,2).

2. Zinco secundário

Sucatas de zinco fundido e resíduos de galvanização representam duas das maiores fontes de zinco secundário em todo o mundo (3). Países como a Rússia e Estados Unidos recuperam eficientemente a maior parte do zinco rejeitado nestes materiais (4).

Os métodos usados para o processamento destes resíduos são diversos e por sua natureza podem ser classificados como métodos mecânicos, métodos pirometalúrgicos e métodos hidrometalúrgicos. Os métodos mecânicos geralmente são de baixa eficiência e requerem de equipamento pesado inadequado aos testes de laboratório. Embora, os métodos pirometalúrgicos tem sido utilizados de forma geral para a recuperação de Zn a partir destes rejeitos (5,6), inclusive no Brasil (7), nesta época de crise energética eles estão tornando-se cada vez menos atrativos devido ao elevado consumo de energia.

3. Objetivos deste trabalho

Durante o presente trabalho foi pesquisada a alternativa hidrometalúrgica como

instrumento potencial para a recuperação econômica de zinco a partir de resíduos sólidos da indústria de galvanização.

Os testes de laboratório foram programados para a determinação de parâmetros importantes que possam ser usados em escala industrial para o tratamento destes materiais. Assim visou-se a determinação de reagentes lixiviantes de disponibilidade comercial no país. Parâmetros tais como a concentração dos reagentes, temperaturas e tempo de residência dos materiais foram pesquisados durante este estudo.

4. Método experimental

4.1. Material usado

Os resíduos sólidos na indústria de galvanização por imersão a quente são de dois tipos: As borras que são ligas de ferro-zinco, geralmente de composição $FeZn_{13}$ (6,2 % Fe) os quais por serem pesados são depositados no fundo das cubas de zincagem e as cinzas que são resíduos parcialmente oxidados oriundos da limpeza periódica da superfície do banho de zinco fundido. As borras e cinzas podem conter muitas vezes mais de 90% de Zn metálico.

Durante esta pesquisa o material usado foi gentilmente cedido pela empresa Setorial de Contagem, M.G.. A liga ferro-zinco foi britada em britador de mandíbulas e logo moída em moinho de disco junto com as cinzas sendo amostrada a fração abaixo de 150 mesh.

Análise por via úmida indicou uma composição igual a 92,0% de Zn e 7,09% de Fe. Igualmente da análise semiquantitativa realizada com microscópio de varredura obteve-se os seguintes resultados

Elemento	%
Zn	92,053
Fe	6,996
Si	0,228
Cl	0,719

4.2. O processo

O processo envolve basicamente três partes tal como é mostrado na figura 1: A etapa inicial compreende a cominuição do material através de britagem e moagem, a segunda etapa envolve a dissolução dos metais e a terceira a purificação da solução por precipitação inicial do ferro e logo a recuperação de zinco a partir da solução purificada. Durante este processamento, a etapa fundamental é a extração do zinco a partir deste materiais, daí que foi dado especial ênfase à determinação dos parâmetros de laboratório envolvidos nesta fase.

4.3. Procedimento

Tanto nos testes de lixiviação quanto na etapa de precipitação foi usado um reator hidrometalúrgico de quatro bocas imerso num

banho de óleo a temperatura constante (figura 2). Este esquema permite a medida da temperatura da solução através de um termômetro, o controle contínuo do pH do processo e a introdução de ar durante a precipitação de ferro. Durante os testes foi usada agitação moderada. Para cada teste uma quantidade fixa de material foi colocada em contato com a solução e submetida às condições experimentais escolhidas, vale dizer concentração do ácido, temperatura e tempo de contato determinados.

FIGURA 1 - Fluxograma para a recuperação de zinco a partir de borras e cinzas.

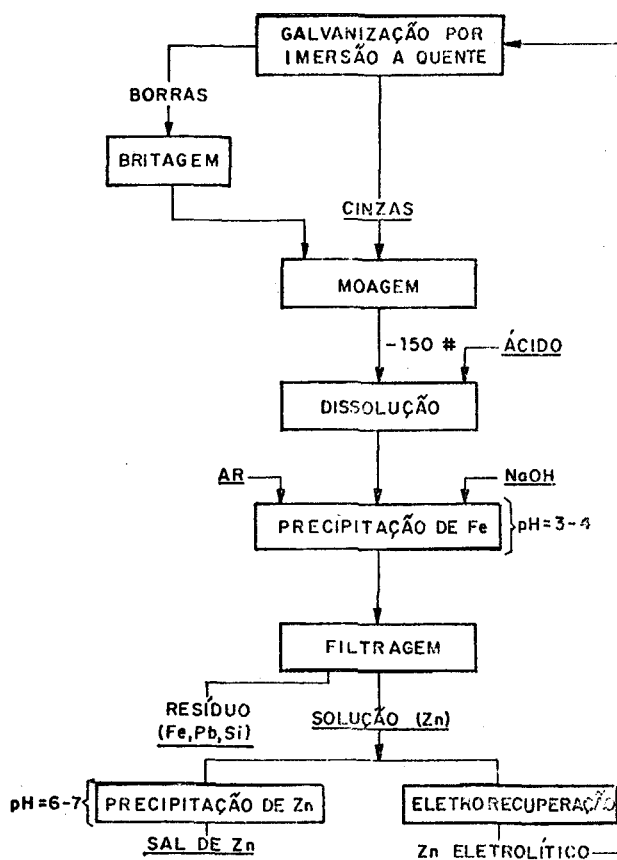
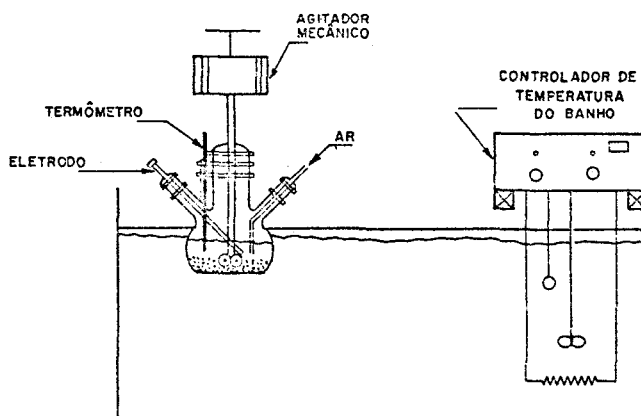


FIGURA 2 - Aparelho experimental utilizado nos testes de dissolução e purificação da solução.



4.4. Resultados experimentais

Nas experiências preliminares verificou-se que não existia influência determinante na extensão da dissolução do material devido à variação do tamanho das partículas ou à variação na velocidade de agitação. Estes parâmetros foram então descartados. Foram realizados testes comparativos de dissolução em ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico a temperatura ambiente e a quente. Os resultados comparativos mais interessantes são mostrados na tabela I. Observou-se nos testes preliminares que os melhores resultados foram sempre obtidos com ácido clorídrico sendo o ácido nítrico o menos efetivo dos três. Resolveu-se desta maneira conduzir o resto dos testes usando o ácido clorídrico como agente dissolvente.

TABELA I - Extração de zinco com diferentes solventes para $t_R = 20$ minutos (série 0).

Ácido	Concentração %	Temperatura (°C)	Extração Média (%)
HNO ₃	1	60	12,5
HNO ₃	5	60	92,2
HCl	1	60	40,0
HCl	5	60	97,8
H ₂ SO ₄	1	25	44,2
H ₂ SO ₄	5	60	97,2

As seguintes duas séries de testes foram dirigidas à determinação do tempo de residência necessário para obter uma extração elevada na temperatura ambiente; as concentrações usadas foram 5 e 10% HCl. As soluções resultantes foram analisadas quimicamente por via úmida convencional. Os resultados de experiências repetidas para cada tempo de residência são dados nas tabelas II e III, e as curvas de extração são mostradas nas figuras 3 e 4. Observa-se em ambas as séries que praticamente não existe um aumento significativo na extensão da extração após 20 minutos de reação.

A série III envolve o estudo da variação na extração de zinco em função da concentração de ácido para um tempo de residência constante igual a 20 minutos e para uma temperatura constante de 25°C. Os resultados são mostrados na tabela IV e na figura 5. Observa-se que para uma concentração de 10% as extrações são maiores que 99%.

TABELA II - Extração de zinco em função do tempo de residência para $T=25^\circ\text{C}$ e $(\text{HCl}) = 5\%$ (série I).

Tempo (minutos)	Extração de Zinco (%)		Média (%)
	1	2	
5	75,4	80,0	77,7
10	93,7	93,1	93,4
15	97,7	97,1	97,4
20	97,5	98,1	97,8
25	97,2	98,4	97,8
30	97,9	98,3	98,1

TABELA III - Extração de zinco em função do tempo de residência para $T = 25^\circ\text{C}$ e $(\text{HCl}) = 10\%$.

Tempo (minutos)	Extração de zinco (%)			Extração Média (%)
	1	2	3	
5	97,7	97,5	95,2	96,8
10	97,5	98,0	97,6	97,7
15	98,8	98,8	98,9	98,8
20	99,1	99,5	99,9	99,5
25	100,0	99,7	99,4	99,7
30	99,9	99,3	99,5	99,6

FIGURA 3 - Extração de zinco em função do tempo de residência, para $T = 25^\circ\text{C}$ e $(\text{HCl}) = 5\%$.

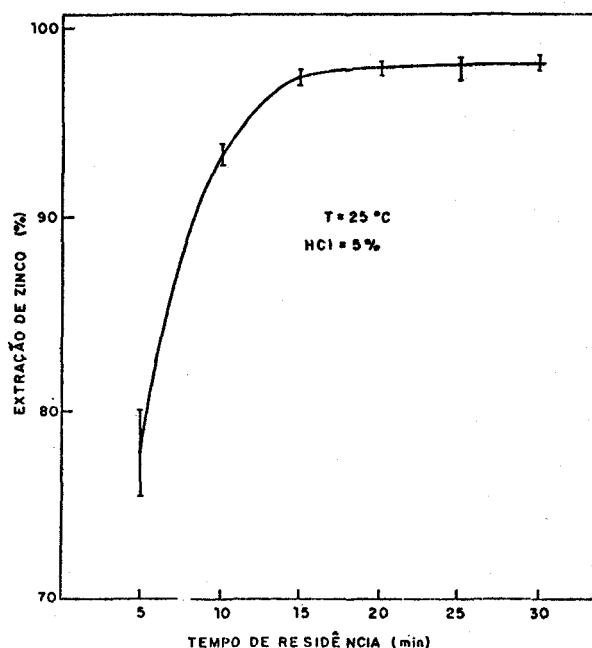


FIGURA 4 - Extração de zinco em função do tempo de residência, para $T = 25^\circ\text{C}$ e $(\text{HCl}) = 10\%$.

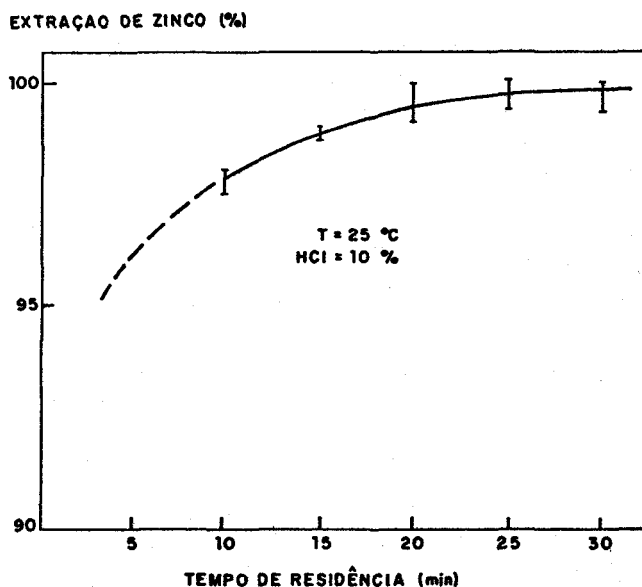
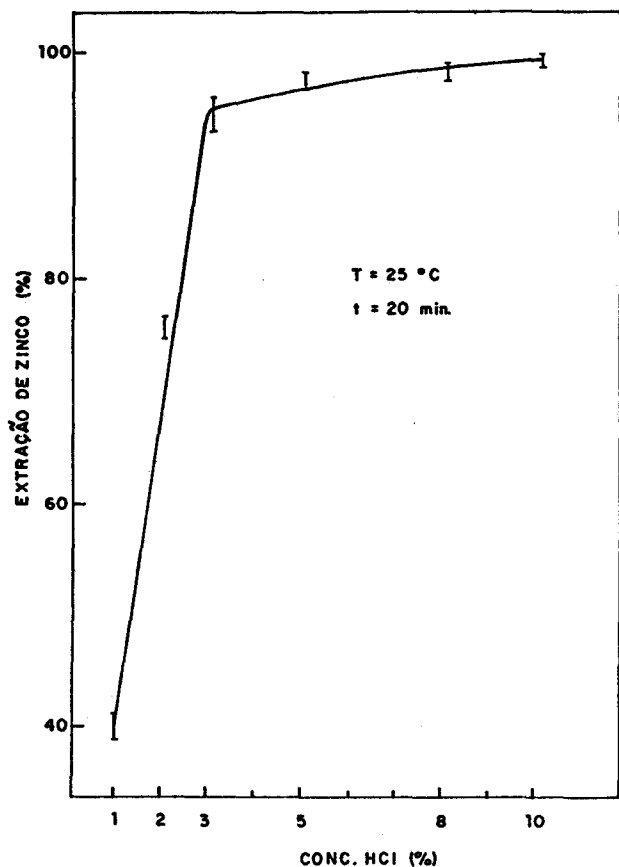


TABELA IV - Extração de zinco em função da concentração de HCl para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $t_R = 20$ minutos (série III).

Concentração de HCl (%)	Extração de zinco (%)			Média (%)
	1	2	3	
1	40,0	39,8	40,2	40,0
2	75,4	75,1	76,4	76,0
3	96,1	93,3	94,1	94,5
5	97,5	98,1	97,9	97,8
8	98,0	98,5	98,3	98,3
10	100,0	99,4	99,6	99,5

FIGURA 5 - Extração de zinco em função da concentração de HCl a partir de berras de galvanização.

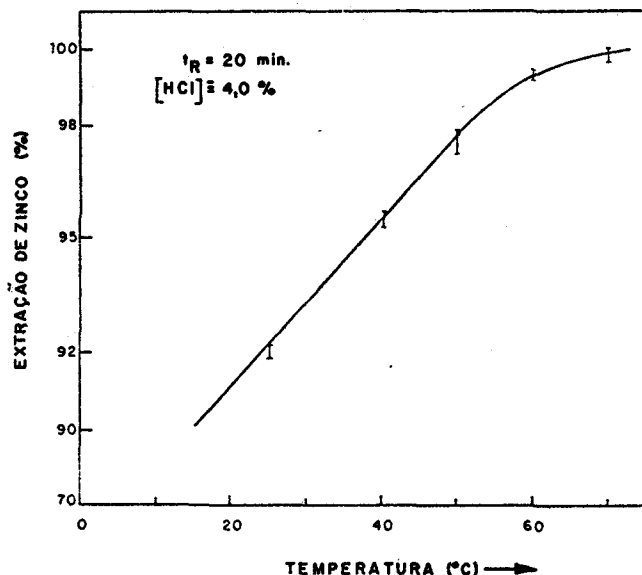


Na série IV foi estudada a influência da variação da temperatura sobre a extração de zinco para uma concentração de ácido igual a 4% por um tempo de residência igual a 20 minutos. Os resultados são dados na tabela V e a representação gráfica é mostrada na figura 6. Observa-se que para temperaturas em torno de 60°C a extração é acima de 99%.

TABELA V - Extração de zinco em função da temperatura de operação para 20 minutos de tratamento e concentração de ácido igual a 4% (série IV).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Extração de zinco (%)		Extração Média (%)
	1	2	
25	91,8	92,2	92,0
40	95,7	95,3	95,5
50	97,8	97,2	97,5
60	99,2	99,4	99,3
70	99,6	100,0	99,8

FIGURA 6 - Extração de zinco em função da temperatura.



quando todo o ferro se encontra na forma de Fe^{+3} a precipitação começa a partir de $\text{pH} \approx 2,6$. Durante as experiências preliminares usou-se ar para oxidar os ions Fe^{+2} e precipitar virtualmente todo o ferro na forma de hidróxido fêrrico. Como modulador de pH foi usada uma solução 0,1 M de NaOH.

Foi verificado o pH experimental de precipitação de hidróxido de zinco como 5,4. A experiência industrial indica que o Zn pode ser precipitado completamente a valores de pH entre 6 e 8. Visto que a solução obtida é praticamente isenta de impurezas uma outra opção é a recuperação eletrolítica. As experiências de recuperação de zinco a partir das soluções estão em andamento.

4.5. Precipitação de ferro e recuperação de zinco

Análises das soluções obtidas indicaram que uma parte do ferro encontrava-se na forma de Fe^{+2} . Nestas condições o ferro bivalente seria co-precipitado junto com o zinco a valores de pH entre 6 e 7. No entanto,

5. Conclusões

As seguintes conclusões foram tiradas da análise dos dados obtidos neste trabalho até agora.

- As extrações de zinco com HNO_3 são baixas, inclusive a temperaturas relativamente elevadas (60°C)

- b) As extrações com H_2SO_4 são, em geral, menores que com HCl independentemente da temperatura e tempo de residência.
- c) A extração de zinco com HCl a $25^\circ C$ é elevada a partir de aproximadamente 3-5% HCl .
- d) O tempo de residência suficiente para a extração econômica de zinco está entre 20 a 30 minutos. Após este tempo os aumentos na extensão da extração são insignificantes.
- e) As melhores condições de operação podem ser obtidas combinando temperatura e concentração do ácido de duas formas.
 - i) Trabalhar a $25^\circ C$ com concentrações mais elevadas de HCl por exemplo 10%.
 - ii) Trabalhar com soluções menos concentradas (aproximadamente 4-5% HCl) a temperaturas maiores, por exemplo $60^\circ C$.

6. Bibliografia

- (1) RECLAIMING and recycling secondary metals. Engineering and Mining Journal, July 1975.
- (2) ALESHIN, E., ed. Mineral waste utilization. In: SYMPOSIUM OF THE U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 5. Chicago, April 1976. Proceedings... s.n.t.
- (3) MATHEWSON, C.H. Zinc the science and technology of the metal, its alloys and Compounds. New York, Hafner Publishing, 1970.
- (4) COCHRAN, A. & GEORGE, L. Recovery of metals from a variety of industrial wastes. s.l. Rolla Metallurgy Research Center, U.S. Bureau of Mines, Feb. 1976
- (5) HEWITT, K.N., Secondary zinc in the U.K. s.l., AM S. Europe. s.d. (I.P.).
- (6) KLATSKER, A. Recovery and utilization of zinc scrap. Pacific smelting Co., s.d.
- (7) SANTOS DE SOUZA, T., et alii. Recuperação de zinco de resíduos de galvanização por destilação em retortas de ferro fundido sob vácuo. São Paulo, IPT, s.d.

